Eine Untersuchung über die Konstitution des Gasions.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

Von

Arthur Tool

aus Monroe Iowa (Ver. Staaten).

Tag der Promotion: 5. August 1914.

3 53

Referenten:
Prof. Dr. **Rubens.**
Prof. Dr. **Planck.**

Emil Ebering, Berlin NW., Mittelstr. 39.

Meinen Eltern

Einleitung.

Seit der im Jahre 1897 von Rutherford[1] angestellten Untersuchung ist die Ionengeschwindigkeit in Gasen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes von vielen anderen untersucht worden. Damals wurde diese Geschwindigkeit in verschiedenen Gasen, aber nur bei atmosphärischem Druck bestimmt. Durch spätere Forschungen ist die Kenntnis über die Beziehungen dieser Ionengeschwindigkeiten zu der Temperatur, dem Druck und der Art des Gases sowie der Feldstärke sehr erweitert worden. Wegen der bis jetzt in vielen Fällen noch nicht bekannten Konstitution des Ions und der nicht vollkommenen Erklärung seines Verhaltens bei höheren Temperaturen und niedrigeren Drucken ist das Interesse an Untersuchungen auf diesem Gebiete immer noch sehr rege.

Weitere Nachforschungen sind aber nicht nur deshalb wichtig, sondern auch wegen der weitgehenden Beziehungen, welche diese Ionengeschwindigkeiten in Verbindung mit der Ionendiffusion zu der gegenseitigen Wirkung der Elektronen, Ionen und Moleküle aufeinander und auch im allgemeinen zu dem ganzen Problem der Leitung der Elektrizität in Gasen besitzen.

Wenn, wie gewöhnlich angenommen wird, die Ionen in einem ionisierten Gas sich wie die Moleküle eines fremden

1. Rutherford, Phil. Mag., Vol. 44, p. 422.

Gases mit einem Partialdruck verhalten, dann muß man erwarten, daß sie, wenn ein Druckgradient existiert, auch wie die Moleküle irgend eines anderen Gases diffundieren. Für diesen Fall hat J. J. Thomson[2] schon im Jahre 1894 gezeigt, daß ihr Diffusionskoeffizient mit ihrer Beweglichkeit, d. h. die Geschwindigkeit, welche sie im elektrischen Feld von 1 Volt/cm erhalten, sehr eng verbunden ist.

Um durch ein Beispiel die üblichen Annahmen über die Bewegungen eines Ions in einem Gase zu zeigen, wird die folgende Ableitung einer wohlbekannten Gleichung gegeben, in der die Beweglichkeit als Funktion der Masse des Ions, seiner mittleren freien Weglänge usw. ausgedrückt wird.

Wenn w die mittlere Geschwindigkeit[3] durch die Wärmebewegung des Ions und λ seine mittlere freie Weglänge in dem ionisierten Gase ist, dann erleidet es in einer Sekunde $N = w/\lambda$-Zusammenstöße und, wie bekannt, ist die Zahl der freien Weglängen, die es in einer Sekunde zurücklegt und welche zwischen l und l + dl liegt, durch den Ausdruck $N = w/\lambda \cdot 1/\lambda \cdot e^{-l/\lambda}$ dl gegeben. Die mittlere Zeit, welche das Ion braucht, um die Weglänge l zurückzulegen, ist $t_l = l/w$. Erhält es jetzt durch die Wirkung

---

2. J. J. Thomson, Brit. Assoc. Report 1894.

3. Statt der mittleren Geschwindigkeit kann man auch die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat brauchen, wie es Langevin getan hat. In dem Fall müßten die entsprechenden Gleichungen für Druck und Gasdiffusion angewendet werden, um den Ausdruck für die Ionendiffusion zu bekommen. Dadurch wird die Form der Gleichungen I und II dieselbe bleiben.

eines elektrischen Feldes von der Stärke E, in e.m.-Einheiten pro cm ausgedrückt, eine Beschleunigung a in der x-Richtung, so ist

$$a = \frac{\varepsilon E}{m},$$

wo m die Masse des Ions und ε seine Ladung ist. Während der Zeit t_1 wird es also über die Strecke

$$x_1 = \frac{1}{2} a t_1^2 = \frac{\varepsilon E}{2m} \cdot l^2/w^2$$

getrieben.

Man betrachtet jetzt den Fall, daß x_1 gegen l immer klein und daß die gesamte Anzahl N der Zusammenstöße in einer Sekunde groß ist, und nimmt ferner an, daß die vor einem Zusammenstoß gerichtete Geschwindigkeit der Ionen infolge des Stoßes völlig vernichtet wird.

Da die Anzahl der Beschleunigungen in der x-Richtung, welche das Ion durch die Wirkung der elektrischen Kraft erfährt, gleich der Zahl der freien Weglängen zwischen l und l + dl, oder N_l, ist, gilt dann für die Geschwindigkeit des Ions oder den Weg, den es durch den Einfluß dieses Feldes in einer Sekunde zurücklegt, der Ausdruck

$$V = \sum_0^\infty x_l N_l = \frac{\varepsilon E}{2mw\lambda^2} \int_0^\infty l^2 e^{-l/\lambda} \, dl = \frac{\varepsilon E \lambda}{mw}$$

oder

$$\text{I.} \qquad u = \frac{\lambda \varepsilon}{mw} 10^8 = \frac{\varepsilon}{m} t \cdot 10^8,$$

wobei u die Beweglichkeit und t die mittlere Zeit zwischen

---

4. P. Langevin, Theses, p. 47 (1902).

zwei Zusammenstößen bedeutet. Dies ist die bekannte Gleichung von Langevin[4]; sie hat eine der einfachsten Vorstellungen als Grundlage.

Geht man von dieser Gleichung aus, so ist es möglich, die von Townsend[5] aufgestellte Beziehung zwischen der Beweglichkeit u und dem Koeffizient D der Ionendiffusion einfach zu berechnen. Dazu braucht man die Gleichung[6]

$$D_{12} = \pi/8 \cdot \frac{1}{N_1 + N_2} (N_1 L_2 W_2 + N_2 L_1 W_1)$$

aus der kinetischen Gastheorie, wobei D_{12} den Diffusionskoeffizienten, N_1, W_1, L_1 die Molekülzahl pro ccm, ihre mittlere Geschwindigkeit und mittlere freie Weglänge innerhalb der Mischung für das eine Gas, bezw. N_2, W_2, L_2 dieselbe für das andere Gas bedeuten. Ist nun in einem ionisierten Gas die Anzahl der Ionen $N_1 = n$ klein gegen $N_2 + n$, die ganze Anzahl von Molekülen pro Volumeinheit, dann wird $D_{12} = \frac{\pi}{8} L_1 W_1$ oder, wenn man die früher gebrauchten Symbole einführt, $D = \frac{\pi}{8} \lambda w$.

Der Partialdruck der Ionen als Funktion der mittleren Geschwindigkeit ist aber $p = \frac{\pi}{8} n \cdot m \cdot w^2$, Es folgt daher, daß

II. $$D = \frac{\lambda}{mw} \cdot p/n$$

ist oder auch durch Anwendung der Gleichung I, daß

$$u = \varepsilon \frac{n}{p} \cdot D \cdot 10^8$$

---

5. J. S. Townsend, Phil. Trans., A., Vol. 195, p. 259.
6. O. E. Meyer, Kinet. Theorie d. Gase, 2. Aufl., S. 261.

wird. Berücksichtigt man jetzt die Tatsache, daß bei konstanter Temperatur n/p unabhängig von Gas und Druck immer gleich ist, so ist

III. $$u = \varepsilon \frac{ND}{P} \cdot 10^8$$

wobei N die Loschmidtsche Zahl und P den atmosphärischen Druck in Dynen pro cm^2 bedeutet.

Man kann umgekehrt von Townsends Formel ausgehen und die Langevinsche Gleichung ableiten, oder statt des obigen Ausdrucks für die Gasdiffusion kann man den Maxwellschen Ausdruck brauchen, wie es Thomson[7] schon getan hat.

Von weiterer Beschreibung anderer Versuche, eine brauchbare Theorie für das stabile Ion aufzustellen, wird abgesehen, weil es unmöglich scheint, von einer Annahme dieses Typus ausgehend, eine genügende Vorstellung der wirklichen Zustände sich zu bilden, obwohl diese Versuche die relative Größe der Massen der Ionen und Moleküle und die strengeren Formen der Gastheorie berücksichtigen.

Es ist experimentell für positive sowie negative Ionen gezeigt worden, daß die Beweglichkeit und der Diffusionskoeffizient in einem Gase oder einem Gasgemisch von der Methode der Ionenproduktion[8] und daher auch von der Masse und der Art des Kerns[9] unabhängig sind. Dadurch

---

7. J. J. Thomson, Camb. Phil. Soc., Vol. 15, p. 375.

8. J. Franck, Bericht über Ionenbeweg., Jahrb. d. Rad. u. Elektr., Bd. 9, S. 248.

9. Blanc, Bull. Soc. Franç. d. Phys., Bd. II, S. 156 (1908). Wellisch, Proc. Roy. Soc., A., 82, 500 (1909).

ist es sofort klar, daß das umgebende Gas und sein Zustand den Haupteinfluß auf diese beiden Größen haben. In dieser Hinsicht also ist das Problem sehr vereinfacht und daher erübrigt sich eine weitere Diskussion der Methoden der Ionenerzeugung.

Auch ist es bewiesen, daß in allen Fällen u sowie D mit wachsender Temperatur[10] und abnehmendem Druck zunehmen. Weiterhin ist in fast allen Gasen ein Druck zu finden, von dem ab bei Drucksteigerung die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Druck durch die Gleichung $p.u = konst.$ wiedergegeben wird, besonders wenn E/p annähernd konstant bleibt. Das ist zu erwarten, wenn der effektive Radius und das Verhalten des Ions während eines Zusammenstoßes von dem Druck unabhängig ist, und wenn — wie schon angenommen wurde — die Ionen nicht beschleunigt fallen, sondern die beschleunigenden Kräfte durch Reibung kompensiert werden.

Dies Gesetz gilt nur für kleine Werte von p.u/P und der Koeffizient der Ionendiffusion ist innerhalb dieses Gültigkeitsbereichs immer klein gegen den für die Diffusion des umgebenden Gases gefundenen; so sind z. B. die in Luft bei atmosphärischem Druck gefundenen Werte[12] $D_+ = 0{,}028$ und $u_+ = 1{,}35$ für die positiven Ionen und D_-

---

10. Phillips, Proc. Roy. Soc., A., 73, 167 (1906). A. F. Kovarik, Phys. Rev., 30, 415 (1910).

11. Rutherford, Proc. Camb. Phil. Soc., 9, p. 410. Wellisch, Trans. Roy. Soc., A., 209, p. 249. G. W. Todd, Phil. Mag., 6, 22, 791 u. 25, 163.

12. J. J. Thomson, Cond. of Elect. through Gases, 2. Aufl., S. 38—72.

$= 0{,}043$ und $u_- = 1{,}82$ für die negativen, während der Diffusionskoeffizient von Luft-Sauerstoff 0,178 ist.

Die hieraus hervorgehende relative Abnahme der mittleren freien Weglänge der Ionen gegenüber der der Moleküle ist also eine gemeinsame Eigenschaft der positiven und negativen Ionen bei niedrigen Geschwindigkeiten und ist offenbar einer Zunahme der Zusammenstöße, welche durch die Ladung des Ions verursacht ist, zuzuschreiben. Diese Wirkung der Ladung erklärt man entweder durch die verstärkte Anziehung, welche die geladenen Atome oder Moleküle auf die ungeladenen ausüben, wodurch die Ladung den effektiven Radius des einfachen Ions vergrößert, oder durch die Bildung von komplexen Ionen.

Wie schon bemerkt, zeigen aber die Ionen besondere Eigenschaften bei hohen Temperaturen und auch bei niedrigen Drucken, nämlich ihre Beweglichkeit und Diffusionskoeffizienten sind viel größer als man mit Hinsicht auf die oben gemachten Annahmen erwarten könnte; denn unter diesen Voraussetzungen sollte das Verhältnis $p.u = \text{konst.}$ innerhalb gewisser Grenzen auch für niedrige Drucke gelten. Dies ist aber weder für die negativen, noch für die positiven Ionen der Fall, denn bis jetzt haben alle Untersuchungen gezeigt, daß p.u, wenn es für einen bestimmten Wert von E/p gemessen ist, sehr rasch zunimmt, sobald ein gewisser Druck erreicht ist. Dieser Druck scheint für das betreffende Gas charakteristisch zu sein und liegt in allen Fällen so hoch, daß die auftretenden Abweichungen nicht darauf beruhen können, daß die oben erwähnten Annahmen nicht mehr gültig sind. Bei den Edelgasen tritt diese Abweichung sogar schon bei hohen Drucken und niedrigen

Spannungen ein. Aus allem diesen muß man schließen, daß der Ionenradius mit abnehmendem Druck kleiner wird.

Außerdem zeigt die rasche Zunahme in D und u mit steigender Temperatur, daß die Zeit ($t = \lambda/w$ in Gleichungen I und II) zwischen zwei Zusammenstößen für die Ionen schneller und nicht proportional mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur wie bei den ungeladenen Gasmolekülen zunimmt. Ferner ist bewiesen worden, daß die Beweglichkeit auch mit einem zunehmenden elektrischen Felde steigt[13]. Dies bedeutet, daß λ mit der Geschwindigkeit des Ions bei konstantem Druck beträchtlich zunimmt. Bei tiefen Drucken und hohen Geschwindigkeiten wird schließlich die Weglänge der positiven Gasionen gleich der der Moleküle des umgebenden Gases[14].

Diese Resultate beweisen also entweder, daß der Ionenradius mit abnehmendem Druck resp. zunehmender Temperatur oder wachsender Feldstärke (bezw. wachsenden Geschwindigkeiten) abnimmt, oder daß die vorher diskutierten Annahmen über das Verhalten des Ions während eines Zusammenstoßes für die wirklichen Zustände nicht gelten und daß die Abweichung von diesem Idealfall des stabilen Ions um so größer wird, je tiefer der Druck resp. je höher die Temperatur und die Feldstärke sind. Es darf hier hinzugefügt werden, daß die gerichtete Geschwindigkeit des Ions während eines Zusammenstoßes nie vollständig vernichtet wird, besonders wenn das Ion schwerer als die Gasmoleküle ist, und daß im allgemeinen sehr wenig über Wirkung und

13. J. Franck, Ann. d. Phys., 21, 972 (1906). R. T. Lattey, Roy. Soc. Proc., A., 84, 173. Lattey and Tizard, Roy. Soc. Proc., A., 86, 349.

14. Franck u. Hertz, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges., 15, 373.

Einfluß der Ladung während eines Zusammenstoßes bekannt ist.

Es ist schwierig, zwischen diesen Effekten und einer wirklichen Abnahme des Ionenradius zu unterscheiden. Jedenfalls aber kommt man zu der Annahme, daß der Radius in diesen drei Fällen tatsächlich abnimmt. Das ist aber nur möglich, wenn man das Ion als komplex betrachtet.

Bei den in Flammen vorkommenden höheren Temperaturen haben ältere Untersuchungen[15] Resultate für die Beweglichkeit der aus Metallsalzen sich bildenden positiven Ionen ergeben, aus denen man auf Gleichheit des Radius des Ions mit dem betreffenden Metallatom schloß.

Man betrachtete damals dies als einen Beweis dafür, daß die Ladung eines Ions dessen Radius nur wenig vergrößert und nahm daher auch an, daß es unmöglich wäre, diese Ergebnisse in Einklang mit den niedrigen Werten für die Beweglichkeit bei weniger hohen Temperaturen zu bringen, wenn nicht bei sinkender Temperatur durch Kondensation von Gasmolekülen um das geladene Metallatom als Kern komplexe Ionen gebildet würden. Obwohl spätere Untersuchungen gezeigt haben, daß diese Beobachtungen unsicher sind, so bestätigen sie doch diese Schlußfolgerung in ihren Hauptpunkten.

Unter den neueren Resultaten haben diejenigen von Lusby[16] gezeigt, daß u bei sehr hohen Temperaturen anscheinend von dem Metallsalz unabhängig wird. Ferner

---

15. G. Morreau, Ann. d. Chim. et d. Phys. (7), Bd. 30, S. 5.
16. S. G. Lusby, Phil. Mag., 22, 775 (1911).

scheint daraus hervorzugehen, daß u und daher t auch bei Temperaturen über 1350° abs. proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur zunimmt.

Da jedoch auch über diese Ergebnisse Zweifel ausgesprochen sind, so muß man sagen, daß bis jetzt keine positive Kenntnis über den Einfluß der Ladung des Ions auf seinen Radius durch Untersuchungen positiver Ionen in Flammen gewonnen ist. Die Frage, inwieweit die Ladung die Wirkung zwischen dem Ion und dem ungeladenen Molekül beeinflußt, muß daher noch als offen betrachtet werden, außer in den Spezialfällen bei großen Geschwindigkeiten und kleinen Drucken, die schon erwähnt wurden.

Trotzdem dürfte die Theorie des komplexen Ions durch Lusbys Resultate bestätigt sein, denn den plötzlichen Abfall in dem Wert für u bei ungefähr 1350° sinkender Temperatur kann man nicht anders erklären, als durch die Bildung solcher komplexen Ionen von dieser Temperatur abwärts. Da es bekannt ist, daß Ladungen sehr oft die Kerne bilden, um welche Wasser- und verschiedene andere Dämpfe sich kondensieren, ist es verständlich, daß die Ionen bei Anwesenheit von solchen Dämpfen besonders komplexe Formen annehmen, was sich durch Verkleinerung[17] der Beweglichkeit anzeigt.

Läßt man alle diese Gründe als einen Beweis für die komplexe Natur der Gasionen gelten, dann kann man innerhalb gewisser Grenzen die Zunahme von D und u bei steigender Temperatur sowie bei abnehmendem Druck durch

17. Rutherford, Phil. Mag., 2, 219 (1901). Przibram, Wiener Berichte, IIa, 117, 665; 118, 331. Przibram, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges., 14, 709.

eine Verkleinerung des komplexen Ions, d. h. durch eine Art „Verdampfung", die es erleidet, erklären. Diese „Verdampfung" geschieht, weil die Ionen und Moleküle bei hohen Temperaturen größere Wärmegeschwindigkeiten erhalten haben. Es ist möglich, daß bei niedrigen Drucken ein ähnlicher Effekt sich zeigt, weil die Ionen weniger oft mit komplexe Ionen bildenden Molekülen zusammenstoßen. Dies bedeutet, daß eine Art Gleichgewicht zwischen den Kräften innerhalb und außerhalb des Ions seine Größe bedingt.

Die bei niedrigen Drucken verminderte Anzahl von Zusammenstößen[18] auf dem Wege, den die Ionen durchlaufen, kann auch einen Fehler in den gemessenen Werten für die Beweglichkeit verursachen. Während dieser Untersuchungen ergab sich, daß dieser Fehler besonders wichtig war, wenn die Beweglichkeit durch die Wechselpotentialmethode bestimmt wurde. Durch die Anwendung einer neuen Form dieser Methode zeigt es sich, daß die Ionen in manchen Gasen eine verhältnismäßig lange Zeit brauchen, um zu ihrer maximalen Größe zu gelangen. Dies ist auch in Luft der Fall bei niedrigen Drucken, aber bei atmosphärischem Druck (auch in sehr trockener Luft) war die Bildung der komplexen Ionen so rasch, daß sie ihre normale Größe fast unverzüglich erreichten. Deshalb gab es hier keinen merklichen Unterschied zwischen ihrer Geschwindigkeit in der ersten und zweiten Hälfte ihres Weges. Dieses Resultat ist im Einklang damit, daß nach den verschiedensten Methoden bei Atmosphärendruck sich immer derselbe Wert für die Beweglichkeit der Ionen ergibt.

---

18. R. D. Kleemann, Camb. Phil. Soc. Proc., 16, 285.

Bei inaktiven Gasen bei Atmosphärendruck und in der Luft bei niedrigen Drucken kommt es vor, daß ein relativ großer Teil dieses Weges mit einer größeren Geschwindigkeit durchlaufen wird als sie die Ionen normaler Form besitzen. Die Zeit, welche die Ionen zum Anwachsen brauchen, hängt daher außer vom Druck auch noch von der Natur des Gases ab. So hat man z. B. Gründe für die Annahme, daß in reinen Edelgasen diese Zeit unendlich sein würde und in den verschiedenen Gasen um so kürzer ausfällt, je größer die Elektronenaffinität ist[19].

Wenn, wie oben erwähnt, die Wärmebewegung ein komplexes Ion verkleinern kann, dann sollte ein Zuwachs in der Ionengeschwindigkeit — durch ein verstärktes elektrisches Feld erzeugt — dasselbe Resultat ergeben. Dieser Effekt ist (siehe oben) schon oft beobachtet und auch während dieser Arbeit eingehend untersucht worden. Die angewandte Methode war aber neu und zeigte, daß der Effekt zweifellos vorhanden war, und besonders trifft dies für feuchte Luft zu.

Bei hohen Temperaturen und niedrigen Drucken wird insbesondere die Beweglichkeit des negativen Ions sehr groß[20]. In Flammen ist sie häufig ca. 10^4 cm/sek. Man ist daher zu der Annahme genötigt, daß entweder die Elektronen von Materie für kurze Intervalle oder dauernd frei[21] bleiben und sich dabei mit großer Geschwindigkeit bewegen, oder man muß annehmen, daß die große Ionen-

19. Franck und Hertz, l. c.

20. E. Gold, Proc. Roy. Soc., A., 79, 60. H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc., A., 82, 595.

21. Ph. Lenard, Ann. de Phys., 9, 649.

beweglichkeit dadurch zustande kommt, daß nach einem Zusammenstoß der Ladungsträger seine gerichtete Geschwindigkeit nicht verliert. Dieser letztere Effekt sollte sich jedoch gerade bei den schweren Ionen, wie sie bei tieferen Temperaturen auftreten, besonders bemerkbar machen; da er sich dort nicht zeigt, so wird man seinen Einfluß für die tiefen Drucke und hohen Temperaturen erst recht als gering ansehen dürfen.

In den meisten Fällen, die bis jetzt untersucht wurden, behielt das positive Ion seine komplexe Form länger als das negative, wie auch aus der vorangegangenen Diskussion zu ersehen ist. Diese Eigenschaft zeigt sich besonders deutlich für die Ionen in den Edelgasen, d. h. die Beweglichkeit des negativen Ions in den elektropositiven Gasen ist relativ viel größer als die des positiven Ions. Der Unterschied aber zwischen den Beweglichkeiten für die zwei Ionentypen wird kleiner, je elektronegativer das Gas ist. Franck[22] hat tatsächlich auch schon gezeigt, daß die positiven Ionen in den stark elektronegativen Gasen, wie Chlor z. B., die größere Beweglichkeit besitzen. Unter keinen Umständen aber sind Beweglichkeiten für die positiven Ionen gefunden worden, die die Annahme erforderlich machen, daß die positive Ladung sich von Materie befreien konnte. Im Gegenteil haben Francks Untersuchungen über die Beweglichkeit der radioaktiven Restatome[23] gezeigt, daß die positive Ladung nicht von einem Molekül zum anderen herüberwandert.

---

22. Jahrb. d. Rad. u. Elek., 9, 252.

23. J. Franck, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges., 11, 397. Franck und Meitner, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges., 13, 671.

Aus dem Vorhergehenden ist zu ersehen, daß, wenn man eine Erklärung für die verschiedenen Eigenschaften, welche die Gasionen unter dem Einflusse eines elektrischen Feldes zeigen, geben will, man genötigt ist anzunehmen, daß die Ionen in allen Formen von den größten Komplexionen bis zu den Atomionen — und im Falle der negativen Ionen bis zu Elektronen — existieren. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind verschiedene von diesen Typen gleichzeitig in jedem ionisierten Gase vorhanden. Dieses Ergebnis war auch während dieser Arbeit durch die neu angewandten Methoden untersucht worden und ausdrücklich bewiesen.

Es ist aber zu betonen, daß das Leben der kleineren Typen sicherlich nur eine sehr kurze Zeit dauert, namentlich bei atmosphärischem Druck in Luft, wo es fraglich ist, ob sie überhaupt vorhanden sind außer einer äußerst kurzen Zeit, die der Ionenerzeugung unmittelbar folgt, und zwar ist diese Zeit so kurz, daß es sehr unwahrscheinlich ist, ob es unter diesen Verhältnissen überhaupt möglich wäre, durch die Anwendung irgend einer bis jetzt erfundenen Methode bei den gewöhnlich verwandten Feldstärken eine größere Beweglichkeit als die des Normalions zu finden, obwohl schon Ionen untersucht sind, die nur weniger als ein Tausendstel Sekunde existiert haben. Erst bei einem Gradienten von mehreren 1000 Volt/cm ist bei der Spitzenentladung[24] eine Vergrößerung gefunden worden.

Viele sehr verschiedene Methoden sind benutzt wor-

24. Chattock, Phil. Mag. (V), 48, 401 (1899). Chattock, Walker u. Dixon, Phil. Mag. (VI), 1, 79 (1901). J. Franck, Diss. Berlin 1906.

den, um die Beweglichkeit des Gasions zu bestimmen. Die Mehrzahl dieser Methoden läßt sich in zwei Hauptgruppen einteilen.

Beispiele der ersten Gruppe stellen die von Rutherford[25] im Jahre 1897 gebrauchte Pendel- und später seine Wechselpotentialmethode[26] dar. Die charakteristische Eigenschaft dieser Methode ist, daß die Zeit entweder direkt oder indirekt bestimmt wird, welche die Ionen brauchen, um sich unter dem Einfluß einer bekannten elektrischen Kraft durch einen bestimmten Abstand zu bewegen. Die elektrische Kraft kann entweder konstant oder irgend eine Funktion der Zeit sein. Diese Methoden sind oft wegen ihrer Anwendbarkeit für niedrige Drucke und kleine Gasmengen gebraucht worden.

Die zweite Gruppe wird oft als Gasstrommethode[27] bezeichnet. Sie wird häufig für Flammenionen[28] und auch dort benutzt, wo große Gasmengen zur Verfügung stehen. Sie wurde zuerst von Zeleny angewandt, und ihre einfachste Form besteht in dem Kunstgriff, das ionisierte Gas mit einer Geschwindigkeit strömen zu lassen, welche der den Ionen durch das elektrische Feld erteilten, entgegengesetzten gleich groß ist, so daß die Ionen eben nicht dem Gasstrom entgegenwandern können und die der Ionenquelle gegenüberliegende Elektrode nicht erreichen. Auf die vielen

---

25. Rutherford, l. c.

26. Rutherford, Proc. Camb. Phil. Soc., 9, 401 (1898). Franck u. Pohl, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges., 9, 69.

27. Zeleny, Phil. Mag., 46, 120 (1898). Lenard, Ann. d. Phys., 3, 298 (1900).

28. H. A. Wilson, Phil. Trans., A., 192, 499 (1899).

Modifikationen dieser Methode wird nicht weiter eingegangen, weil keine von ihnen bei niedrigen Drucken brauchbar ist.

Von den anderen Methoden sind die zu erwähnen, welche aus der Beziehung zwischen Beweglichkeit und Ionendiffusion die Beweglichkeit erschließen. Die Ausrechnung der Beweglichkeit aus den experimentell bestimmten Werten für den Diffusionskoeffizienten durch Anwendung von Townsends Gleichung (siehe Gleichung III) kann als eine Art dieser Methoden betrachtet werden. Eine wichtige Form[29] dieser Methoden ist auch diejenige, wo der Diffusionskoeffizient und die Beweglichkeit gleichzeitig aus der Streuung eines Ionenstromes, der sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bewegt, bestimmt werden. Diese ebenfalls von Townsend ausgearbeitete Methode ist deshalb sehr vorteilhaft, weil durch sie beide Koeffizienten unter genau denselben Bedingungen zur Messung gelangen.

Die benutzten Meßmethoden.

Aus der vorhergehenden Ueberlegung ersieht man, daß es von besonderer Wichtigkeit ist, Ionengeschwindigkeiten in Gasen näher zu untersuchen, sobald das Ion größere Geschwindigkeiten annimmt als es dem normalen Gasion entspricht. Als besonders brauchbar für diese Untersuchung erwies sich die Wechselstrommethode, namentlich da sich Modifikationen dieser Methode ergaben, die es ermög-

---

29. Townsend, Roy. Soc. Proc., A., 80, 201; 81, 469. Haselfoot, Roy. Soc. Proc., A., 87, 350. Townsend u. Tizard, Roy. Soc. Proc., A., 87, 357; 88, 336.

lichten, nicht nur eine Bestimmung der Beweglichkeitsänderung bei wachsendem Beschleunigungspotential, sondern auch eine Untersuchung bei verschiedenen Gasdrucken und Temperaturen vorzunehmen und festzustellen, ob die Ionen eine Geschwindigkeitsverteilung besitzen.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Modifikationen soll jetzt gegeben werden und auch eine Diskussion der verschiedenen Fehlerquellen dieser Methoden. Die Berücksichtigung der Fehler führt unter gewissen Umständen zu sehr interessanten Resultaten.

Drei Methoden wurden benutzt. Bei allen dreien wurden die Ionen durch ultraviolettes Licht, das auf eine Platte des Kondensators fiel, erzeugt. Diese Platte wurde mit einem empfindlichen Elektrometer verbunden, um den von ihr wegfließenden negativen Strom zu messen. Das Wechselpotential wurde auf die gegenüberliegende Platte gelegt.

In dieser Arbeit sind nur die negativen Ionen untersucht worden und die benutzten Methoden sind die folgenden:

Erste Methode.

Als erste Methode wurde die übliche Form der Wechselpotentialmethode benutzt. Die eine Platte eines Plattenkondensators wurde mit einem Quadrantenpaar eines empfindlichen Doleczalekelektrometers verbunden und mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so daß an ihr eine negative Oberflächenionisation erzeugt wurde. Da nur geringe Aufladungen des Elektrometers zugelassen wurden, so war ihr Potential dauernd praktisch gleich null. An die gegenüber-

stehende Platte wurde ein sogenanntes zerhacktes Wechselpotential gelegt, wie man es durch einen rotierenden Kommutator[30] (siehe weiter unten) erzeugen kann. Während der positiven Phase werden dann die negativen Ionen von der bestrahlten Platte fort in Richtung auf die augenblickliche Anode oder gegenüberliegende Platte zuwandern, um sofort umzukehren, wenn das Feld seine Richtung wechselt, d. h. während der negativen Phase wandern sie zur bestrahlten Platte zurück. Die Ionen, welche die letztere bei Beginn der positiven Phase verlassen, werden am Schluß dieser Halbperiode den Abstand d′ erreicht haben.

Bezeichnet man mit V_+ die Höhe der während der positiven Phase angelegten Spannung, mit d den Plattenabstand und mit V'_+ den Potentialgradienten, dann besteht zwischen diesen Größen die Beziehung $V_+ = V'_+ d$. Nennt man ferner die Ionenbeweglichkeit u und die Dauer einer Phase t, dann ist dieser maximale, während der positiven Phase erreichte Abstand der Ionen von der Elektrometerplatte

$$d' = uV'_+t.$$

Daraus ist zu ersehen, daß, wenn $d' > d$ ist, das am weitesten vorgerückte Ende des Ionenstroms der Elektrometerplatte verloren geht, da es die gegenüberstehende Platte erreicht und von ihr absorbiert wird. Man wählt jetzt das der positiven Phase folgende negative Feld so groß, daß alle am Schluß der positiven Phase im Konden-

30. Kovarik, l. c. Todd, l. c.

sator befindlichen Ionen während der negativen Periodenhälfte vollständig zurückgeworfen werden; dann ist die Elektrizitätsmenge q′, welche die bestrahlte Elektrometerplatte während der Zeit 2 t verloren hat, durch den Ausdruck

$$q' = \varepsilon N\,(uV'_{+}t - d)$$

gegeben, wo N die Anzahl der Ionen ist, die sich zwischen zwei im Abstand von 1 cm voneinander gedachten Schnitten durch den Ionenstrom befinden und ε die Ladung des Ions bedeutet.

Die Elektrizitätsmenge, welche die Elektrometerplatte pro Sekunde verliert, ist daher

IV. $$q = n\varepsilon N(uV'_{+}t - d),$$

wo $n = \frac{1}{2t}$ die Frequenz des Wechselpotentials ist.

Die relativen Größen der von der bestrahlten Platte unter Wirkung verschiedener Beschleunigungspotentiale wegfließenden Ströme werden jetzt durch die Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers bestimmt. Diese relativen Werte von q sind nun als Ordinaten und die entsprechenden Potentiale als Abszissen aufgetragen, wie in Fig. XI (Kurven A u. B.) gezeigt ist. Den geraden Teil der so erhaltenen Kurve, wo der Stromzuwachs proportional der Potentialzunahme ist, projiziert man rückwärts, bis er die Potentialachse schneidet (siehe Fig. XI). Dies durch den Schnittpunkt bestimmte Potential V_0 bezeichnet man als das Potential, welches gerade nötig ist, um die ersten Ionen innerhalb einer Halbperiode durch den Abstand d zu bringen. Für diese Ionen wird daher $d = utV_0'$, wo $V_0 = V_0'd$ ist, oder die durch die erste Methode bestimmte Beweglichkeit U_I ist durch die Gleichung

V. $$U_I = \frac{d}{V_0' t} = \frac{2nd^2}{V_0}$$

gegeben.

Es ist nicht erforderlich, daß das in der negativen Halbperiode befindliche Potential V— dem positiven gleicht Zweckmäßig wählt man es ein wenig größer als V_0, damit es auf jeden Fall groß genug ist, um alle Ionen in dem Kondensator an die Elektrometerplatte zurückzuwerfen.

Wenn das Potential der positiven Halbperiode eine sinusförmige Funktion der Zeit ist, dann nimmt Gleichung V die wohlbekannte Form

VI. $$U_{Ia} = \frac{n\pi d^2}{\sqrt{2}V_0}$$

an, wo V_0 (in den Tabellen als $[V_0]$ bezeichnet und aus der Stromkurve wie oben gewonnen) das effektive Potential ist.

Wenn es nur einen Ionentypus gibt und seine Geschwindigkeit dem Beschleunigungspotential immer proportional ist, dann kann man seine Beweglichkeit mit jeder der beiden Methoden bestimmen und wird denselben Wert erhalten. Nicht berücksichtigt ist hierbei, daß die Elektrometerplatte auch durch Diffusion einige Ionen verlieren kann. Ein solcher Fehler würde die Beweglichkeiten zu hoch erscheinen lassen. Für niedrige Beweglichkeiten und hohe Gasdrucke sind diese Diffusionseffekte im allgemeinen zu vernachlässigen, doch können sie unter manchen Umständen eine Störung hervorrufen. Sie sind zum Teil die Ursache für den bei Potentialen kleiner als V_0 immer vorhandenen Strom. Er ist aber nicht vollständig durch gewöhnliche

Diffusion verursacht, wie oft mit Unrecht angegeben ist, sondern, wie weiter unten gezeigt, wird er auch noch durch andere Effekte beeinflußt. Im folgenden werden diese und andere Fehlerquellen diskutiert.

Eine Verbreiterung durch Diffusion und Selbstabstoßung der Ionen in dem durch den Kondensator fließenden Ionenstrom kann q vermehren, weil, wenn die Ionen zu weit von der Kondensatorplatte fortdiffundieren, das negative Potential sie, statt zu der Elektrometerplatte, zu den Schutzringen und Wänden treiben wird. Um dies zu vermeiden, muß diese Platte relativ groß gemacht werden.

Die Bildung von Ladungen auf den Wänden vermag diese Diffusion auch zu verstärken. Ihr Einfluß ist aber nicht groß, wenn die Wände genügend weit von dem Ionenstrom entfernt sind.

Ferner können Ionen von der bestrahlten Platte fort in den Kondensator hinein durch Diffusion wandern. Man darf dann nicht mehr so rechnen, als ob reine Oberflächenionisation herrschte, sondern als ob Ionen erzeugt würden über die ganze Dicke der Schicht hin, über die sie sich durch Diffusion ausbreiten. Dieser Effekt stört nur dort, wo der Diffusionskoeffizient groß ist, wie z. B. bei niedrigen Drucken und in Edelgasen.

Durch eine Vergrößerung von d, d. h. des Abstandes zwischen den Kondensatorplatten, kann man diesen Fehler sehr vermindern.

Weitere Fehler können dadurch entstehen, daß das reflektierte oder auch das direkte Licht Ionen an den Wänden erzeugt. In beiden Fällen verringern diese Ionen den von der bestrahlten Platte fließenden Strom.

Alle diese möglichen Fehler wurden experimentell untersucht, wie später beschrieben wird, und es stellte sich heraus, daß sie innerhalb der Grenzen der Beweglichkeiten, die hier bestimmt waren, unwichtig sind. Dies steht im Einklang mit den Resultaten anderer Untersuchungen, bei denen der Apparat noch kleinere Dimensionen hat.

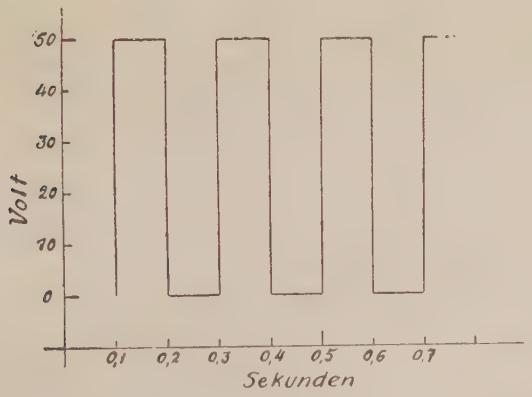
Auf eine weitere Diskussion dieser ersten Methode und ihrer Fehler wird hier nicht eingegangen, sondern später bei Besprechung der zweiten Methode, wo die Gleichungen in einer allgemeineren Form gegeben sind. Diese Form wurde während dieser Untersuchungen entwickelt und gestattet eine eingehendere Diskussion der Fehler.

Zweite Methode.

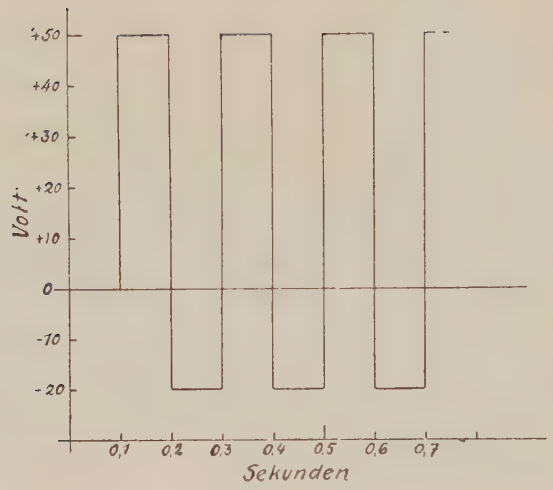
Im folgenden ist eine neue Wechselpotentialmethode zur Messung der Beweglichkeit angegeben, die eine weitere Einsicht in die Erscheinungen der Bewegungen der Ionen in Gasen zu vermitteln imstande zu sein scheint.

Bei der Entwicklung der Gleichungen für diese Methode wurde die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß verschiedene Ionentypen in einem Gase gleichzeitig existieren. Daß ein solcher Zustand bestehen kann, ist allerdings wohl bekannt, aber selten eingehend erwähnt. Wenn auch nicht, wie manche Autoren annehmen, mehrere scharf definierte Ionentypen existieren (hier wird abgesehen von dem Typ der Langevinionen), so ist doch sicher, daß irgendeine Geschwindigkeitsverteilung vorhanden ist. Deshalb wurde die folgende Methode entwickelt.

Diese Methode besteht in der Aufnahme von Stromspannungskurven mit Wechselpotentialen nachstehend beschriebener Kurvenform. Die während der positiven Halbperioden anliegenden Spannungen erhalten bei jedem Punkt der Meßreihe denselben Wert, während die Höhe der negativen Spannungen von Punkt zu Punkt von null gesteigert wird. Solche in Fig. III abgezeichneten Stromspannungskurven stellen also die Abhängigkeit des Stroms von der in der negativen Phase anliegenden Spannung bei konstanter Spannung der positiven Phasen dar. Als Erläuterung möge dienen, daß der in Figur III beim Wert $V_{_} = 0$ eingezeichnete Strom zustande kommt unter der Einwirkung einer Potentialschwankung folgender Form



Der Potentialverlauf beidem Wert $V_{_} = 20$ Volt ist durch folgende Skizze wiedergegeben



Durch die Potentialschwankungen der Skizze 1 werden die negativen Ionen ruckweise von der Elektrometerplatte fort bewegt, so daß sie schließlich alle die gegenüberliegende Elektrode erreichen, es fließt also der maximale Strom durch den Kondensator. Wächst die während der negativen Phase bestehende Spannung, so kann ein immer größerer Teil der Ionen umkehren und auf die Elektrometerplatte zurückkehren, so daß der Strom abnimmt.

Um den durch den Kondensator fließenden Strom zu berechnen, ist es praktisch, zwei Gruppen von Ionentypen zu unterscheiden; erstens die Ionentypen, deren Beweglichkeit zu klein ist, als daß Dauer und Stärke des Feldes während der negativen Phase genügten, um alle bei Beginn der negativen Phase im Kondensator befindlichen Ionen an die Elektrometerplatte zurückzuwerfen; zweitens die Typen, bei denen die Beweglichkeit so groß ist, daß alle bei Beginn der negativen Phase im Kondensator anwesenden

Ionen zur Elektrometerplatte zurückkehren. Wir wählen die Bezeichnungen wie oben, so daß $V_+ = V'_+ d$ und $V_- = V'_-$ benannt wird.

Entsprechend den beiden Gruppen von Ionen wollen wir uns die durch den Kondensator fließenden Elektrizitätsmengen als aus 2 Teilen zusammengesetzt denken, die man mit q_1 und q_2 bezeichnet, so daß die gesamte Elektrizitätsmenge

$$q = q_1 + q_2$$

wird.

Mit q_1 wird der Teil des Stromes bezeichnet, welcher durch die langsameren Ionentypen getragen wird, die, wie eben diskutiert, nur zum Teil während der negativen Phase wieder auf die Elektrometerplatte zurückkehren, d. h. die Ionen, für die $u_x < d/V'_- t$ ist. Daher ist

VII.
$$q_1 = n\varepsilon \sum_{u_x=0}^{u_x=d/V'_- t} N_x u_x (V'_+ - V'_-) . t,$$

wo N etc. dieselben Größen sind, die früher bei Besprechung der Methode I definiert wurden; es ist demgemäß N_x die entsprechende Zahl wie früher, u_x die kennzeichnende Beweglichkeit eines Typus. Die Menge q_2 wird durch die jetzigen Ionentypen getragen, die eine Beweglichkeit $u_x > d/V'_- t$ haben, d. h. durch alle die in dem Kondensator vorhandenen Ionentypen, die vollständig auf die Elektrometerplatte durch das negative Potential zurückgeworfen sind. Daher ist jetzt

VIII.
$$q_2 = n\varepsilon \sum_{u_x=d/V'}^{u_x=\infty} N_x (u_x V'_+ t - d)$$

Den maximalen Strom erhält man, wenn $V'_- = 0$ ist; daher wird

$$\text{IX.} \qquad q_{max} = n\varepsilon \sum_{u_x=0}^{u_x=\infty} N_x u_x V'_+ t = \frac{\varepsilon}{2} \sum_{u_x=0}^{u_x=\infty} N_x u_x V'_+ .$$

Sobald V_- zunimmt, nimmt q ab, bis $q_1 = 0$ ist. Dies geschieht erst, wenn $V'_+ = V'_-$ wird, sofern es nicht aus dem Grunde schon früher vernachlässigt werden kann, daß keine Ionen mit einer Beweglichkeit, die so klein ist wie $u = d/V'_+ t = d^2/V_+ t$, vorhanden sind. Wenn q_1 endlich den Wert null erreicht hat, bleibt $q = q_2$ konstant.

Trägt man in einem Koordinatensystem die für q bei der Variation von V'_- erhaltenen Werte auf, so erhält man eine Stromkurve, die bis zu dem Punkt, wo $q = q_2$ ist, abfällt und dann parallel der V-Achse weiterläuft (siehe Fig. III).

Wenn dieser Punkt erst erreicht wird, sobald $V_- = V_+$ und $q_2 > 0$ ist, dann sind Beweglichkeiten vorhanden, von denen einige größer und andere wieder kleiner als $u = d/V'_+ t$ sind. Wenn $q = q_2 = 0$ und gleichzeitig $V_- = V_+$ ist, dann sind alle die vorhandenen Beweglichkeiten kleiner als $u = d/V'_+ t$. Daher wird der maximale Wert für V_+, wobei $q = 0$ ist, die maximal vorhandene Beweglichkeit U_{max} geben. Es ist schwierig, diesen Wert für V_+ genau zu bestimmen, besonders wenn verschiedene Beweglichkeiten vorhanden sind. Das so bestimmte U_{max} ist gewöhnlich noch größer als die aus der ersten Methode sich ergebenden mit U_I bezeichneten Werte.

Wenn q_1 null, d. h. wenn $q = q_2 =$ konstant wird, bevor $V_- = V_+$ ist, dann haben alle die vorhandenen Ionen

größere Beweglichkeiten als $U_{min}=d/V'_0t$, wobei das Potential $V'_0=V_-/d$ den Wert bedeutet, bei welchem q konstant wird. Wenn eine Reihe von Stromkurven bei Werten von V'_+, die größer als dieses V'_0 sind, aufgenommen werden, dann sollte q unabhängig von V_+ einen konstanten Wert immer bei demselben V_0 erreichen. Solche Kurven sind in Fig. III und V gegeben.

Diese Beweglichkeit U_{min} oder U_{II}, wie sie jetzt genannt wird, ist in vielen Fällen sehr leicht zu bestimmen und gibt in Verbindung mit U_{max} und U_I die Beweglichkeiten der langsameren und schnelleren Typen, insoweit diese eine genügend große Anzahl Ionen im Verhältnis der gesamten Anzahl besitzen, um einen messbaren Strom zu liefern.

Im Falle, daß annähernd nur ein Ionentypus vorhanden ist, wird der Unterschied zwischen U_{II} und U_{max} (oder auch U_I) klein, besonders wenn der Typus stabil ist. In der Tat ergaben alle Experimente, bei denen diese Bedingung annähernd erfüllt war, Differenzen zwischen diesen Beweglichkeitsgrenzen, die 5 % nicht überschritten. Der größere Teil dieses Unterschiedes ist durch den Fehler in U_{max} hervorgerufen. Die Differenz zwischen U_{II} und U_I ist unter diesen Bedingungen noch kleiner.

Die Werte für $V_0 = V'_0d$ werden aus den Stromkurven erhalten, wie es in Fig. III und V gezeigt ist.

Die Kurven in Fig. III zeigen die Form, die sich ergibt, wenn nur ein Ionentypus anwesend ist. Falls eine Anzahl bestimmter Typen stabiler Ionen vorhanden wäre, so würde die Form der Kurven eine ganz andere geworden sein, d. h. ihr schräg verlaufender Teil wäre aus einer gleichen Anzahl kleinerer Teile zusammengesetzt. Für eine

stetige Beweglichkeitsverteilung stabiler Ionen müßte die Stromkurve allmählich abfallen, bis sie parallel mit der Potentialachse weiterläuft.

In der Praxis sind solche Kurventypen — wenigstens in reiner Form — nie gefunden worden. Dies ist durch die Annahme erklärlich, daß, sobald verschiedene Ionentypen vorhanden sind, dieselben keine Stabilität mehr besitzen, d. h. die Beweglichkeit eines Ions ist während seiner Lebensdauer und durch das Beschleunigungspotential veränderlich.

Nach näherer Betrachtung sieht man, daß Gleichung VIII die allgemeinere Form des Ausdrucks für den Strom in der ersten Methode ist, sobald, wie in letzterer, $V'_- = V_-$ wird. Dann nimmt diese Gleichung die Form

$$\text{X.} \qquad q = n\varepsilon \sum_{u_x = \frac{d}{V't}}^{u_x = \infty} N_x(u_x V't - d)$$

an, welche, falls eine Anzahl Ionentypen vorhanden ist, die korrekte für Gleichung IV wäre. Diese Form zeigt deutlicher den Effekt, welcher eine mögliche Beweglichkeitsverteilung auf U_1 haben könnte. Der Effekt einer Aenderung der Beweglichkeit durch zunehmendes Beschleunigungspotential oder während der Lebensdauer des Ions ist ebenfalls aus dieser Gleichung zu erkennen. Eine weitere Diskussion dieser Möglichkeiten wird später noch bei den experimentellen Resultaten gegeben werden.

Es mag aber hier schon erwähnt sein, daß diese Einflüsse groß werden, sobald die Beweglichkeiten groß sind. Deshalb können die Resultate früherer Arbeiten, in denen man die Beziehungen zwischen Beweglichkeit und

Beschleunigungspotential durch Anwendung der ersten Methode festzulegen versuchte, nur als qualitativ korrekt betrachtet werden. Dies trifft zu, gleichgültig, ob man bei Aufnahme der Stromkurve die Frequenz konstant läßt und das Potential variiert oder umgekehrt.

Durch die Anwendung der Methoden I und II ist es möglich, Werte für die Beweglichkeit zu bestimmen, welche größer bezw. kleiner als die mittlere Beweglichkeit

XI. $$U_m = \sum_{u_x=0}^{u_x=\infty} N_x u_x \Big/ \sum_{u_x=0}^{u_x=\infty} N_x$$

sind. Der Wert für U_m ist natürlich schwer zu bestimmen, doch wurde die folgende Methode ausgearbeitet, um diese Größe eingehender zu untersuchen.

Dritte Methode.

Diese Form der Wechselpotentialmethode erlaubt eine noch vollständigere Untersuchung des Verhaltens des Ions durch die Bestimmung einer Größe U_{III}, welche eine Funktion aller bei irgendeinem Beschleunigungspotential vorhandenen Geschwindigkeiten ist.

Diese Methode beruht auf der Anwendung einer Beziehung zwischen der Kurve des sogenannten Sättigungsstroms q_s und der Kurve für den Strom, den man durch das Wechselpotential (siehe Gleichung X) erhält und der q_r genannt wird.

Statt der Kurve für q_s kann auch eine Kurve gebraucht werden, die man für den Strom erhält, wenn man ein Null-

potential mit einem positiven wechseln läßt; dieser Strom wird als q_e bezeichnet. Die Ordinate von q_e sollten genau die Hälfte derjenigen des Sättigungsstromes sein. Inwieweit das der Fall ist, wird später besprochen.

Bei der Entwicklung der folgenden Gleichungen wurde angenommen, daß verschiedene Typen von stabilen Ionen vorhanden wären und daß ihre relative Ionenzahl und ihre Beweglichkeit konstant und unabhängig von den Stromverhältnissen bleiben (Ausnahmen werden später erwähnt).

Unter den Voraussetzungen dieser Methode muß der von irgendeinem Ionentypus beförderte Strom, sobald die ersten Ionen dieser Gruppe die der Ionenquelle gegenüberstehende Platte erreichen, für den Rest[31] der Halbperiode in jedem der drei folgenden Fälle konstant bleiben.

Erstens: wenn ein konstantes positives Potential V_+ während beider Halbperioden angelegt ist (Sättigungsstrom).

Zweitens: wenn ein sogenanntes zerhacktes Potential (siehe Seite 35), wo V_+ mit einem gleichen V_- wechselt angelegt ist (die Hälfte des Sättigungsstromes).

Drittens: auch wenn ein „zerhacktes" Potential angelegt ist, bei dem V_+ mit einem gleichen V_- wechselt (derselbe Strom wie in Methode I).

Obwohl ferner für diese drei Fälle die Dichte und Geschwindigkeit der Ionen irgendeines bestimmten Typus in irgendeinem Teil der Kondensatorkammer während dieses Zeitrestes konstant bleiben müssen, brauchen sie nicht in allen Teilen gleich zu sein. Es ist auch notwendig, daß

---

31. Dieser Rest ist die Zeit $t_r - t_x$; siehe S. 36 dieser Arbeit

keine Diffusion[32] von oder zu der Elektrometerplatte stattfinden soll, wenn die andere, wie in dem zweiten Falle, geerdet ist.

Die Gleichungen für die Ströme q_s q_e und q_r sind bereits unter Methode II gegeben, doch sollen sie hier in der folgenden Weise noch einmal abgeleitet werden.

Wenn das Potential $V_+ = V'_+ d$ an die gegenüberstehende Platte für eine Halbperiode t_e gelegt, eine durch dasselbe Potential während einer vorausgegangenen Periode erzeugte Raumverteilung der Ionen in dem Kondensator vorhanden und $V_- = 0$ ist, dann wird in der Periode $2t_e$ aus der bestrahlten Platte eine durch die Ionen mit einer Beweglichkeit u_x gelieferte Elektrizitätsmenge

$$q_{e_x} = \varepsilon N_x u_x V'_+ t_e = {}^1/_2 q_{s_x}$$

fließen (die verschiedenen Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie früher).

---

32. Es ist daher unwesentlich, wenn man die bestrahlte Platte als Elektrometerplatte braucht, ob die in der Kammer befindlichen Ionen während dieser Zeit diffundieren, so lange sie diese Platte nicht erreichen. Braucht man aber die gegenüberstehende Platte als Elektrometerplatte, so darf diese Diffusion nicht vorkommen; auch einige von den anderen Erfordernissen kommen fast nur für diese Anordnung in Betracht. Deshalb wählt man die erstere. In dem dritten Fall wie auch in Methode I muß das negative Potential unbedingt alle Ionen in der Kammer an die Elektrometerplatte zurückwerfen. Deshalb wäre es eigentlich in diesem Falle günstiger, die letztere zu brauchen. — Ob diese Bedingungen erfüllt sind, wird später, wenn nicht bereits unter den anderen Methoden erörtert, besprochen werden. Größtenteils sind sie selbstverständlich und notwendig für jede Wechselpotentialmethode und auch schon mehrfach beschrieben worden.

Wenn dasselbe Potential für eine Halbperiode oder t_r ohne vorhandene Raumverteilung wieder an die gegenüberstehende Platte gelegt wurde, d. h. ein negatives Potential während der vorangegangenen Periode die Ionen entfernt hatte, dann wird eine gewisse Zeit t_x erforderlich sein, um diese Verteilung zu erzeugen. — Wie oben erwähnt, ist dies die Zeit, welche die Ionen mit einer Beweglichkeit u_x brauchen, um den Abstand d zu durchlaufen. — Deshalb werden diese Ionen während der Periode 2t einen Strom durch den Kondensator nur für die Zeit $t_r - t_x$ leiten können. In diesem Falle fließt aus der Elektrometerplatte in einer Periode eine Elektrizitätsmenge, welche durch den Ausdruck

$$q_{r_x} = \varepsilon N_x u_x V'_+ (t_r - t_x)$$

gegeben ist.

Es folgt daraus, daß die durch die Wirkung aller Ionentypen aus der bestrahlten Platte innerhalb einer Sekunde entfernte Elektrizitätsmenge in jedem der beiden Fälle durch die entsprechenden Gleichungen

$$\text{XII} \quad q_e = \frac{\varepsilon}{2} V'_+ \sum_{u_x = 0}^{u_x = \infty} N_x u_x = q_s/_2 = (q_{max} \text{ für Methode II})$$

und

$$\text{XIII} \quad q_r = \frac{\varepsilon}{2} V'_+ \left[\sum_{u_x = u}^{u_x = \infty} N_x u_x - u \sum_{u_x = u}^{u_x = \infty} N_x \right]$$

gegeben wird, wo $u = d/t_r V'_+$ die untere Grenze für q_r ist, weil langsamere Ionen an diesem Strom nicht teilnehmen und wobei auch $t_x = d/u_x V'_x$ und $n_e t_e = n_r t_r = {}^1/_2$ Sek. ist.

Der Strom q_e liefert eine bestimmte Elektrizitätsmenge Q in der durch den Elektrometer und Stoppuhr bestimmten Zeit T_e und q_r bezw. in der Zeit T_r oder

$$T_e\, q_e = T_r\, q_r = Q.$$

Wenn man nun $q_r / q_e = T_e / T_r = R$ schreibt so ist

$$R = \frac{\sum_{u_x = u}^{u_x = \infty} N_x\, u_x - u \sum_{u_x = u}^{u_x = \infty} N_x}{\sum_{u_x = 0}^{u_x = \infty} N_x\, u_x}.$$

Schreibt man weiter

$$u_b = \frac{\sum_{u_x = 0}^{u_x = u} N_x\, u_x}{\sum_{u_x = 0}^{u_x = u} N_x}$$

für die mittlere Beweglichkeit der vorhandenen Ionen, welche eine Beweglichkeit kleiner als u besitzen und

$$u_a = \frac{\sum_{u_x = u}^{u_x = \infty} N_x\, u_x}{\sum_{u_x = u}^{u_x = \infty} N_x}$$

für eine gleichbedeutende Größe der Ionen mit einer Beweglichkeit größer als u und ferner

$$\varrho = \frac{\sum_{u_x = 0}^{u_x = u} N_x}{\sum_{u_x = u}^{u_x = \infty} N_x}$$

für das Verhältnis der Anzahl der Ionen, die langsamer als u zu der derjenigen, die schneller als u sind, so ist

$$R\varrho u_b = (1-R)\, u_a - u$$

oder

$$\text{XIV} \quad U_{III} = \frac{u}{1-R} = \frac{2nd^2}{(1-R)V_+} = u_a - \frac{R}{1-R}\varrho u_b$$

Die durch diese Methode berechnete Größe U_{III} ist daher eine gewisse Funktion der Beweglichkeiten und der Ionenzahl der verschiedenen vorhandenen Ionentypen. Der Wert von U_{III} nimmt bei zunehmendem Beschleunigungspotential ab, bis $u_b = 0$ ist, wo er konstant wird, und ist dann die mittlere Beweglichkeit aller vorhandenen Ionentypen Um, wenn ihre relative Ionenzahl berücksichtigt wird.

Die berechnete Größe $(V_0) = (1-R)V_+$ wird in der V_0-Spalte der Tabellen gegeben.

Wenn es nur einen Ionentyp gibt, dann wird $\varrho = 0$ und $u_b = 0$ sobald $R > 0$ ist. Daher ist in diesem Fall $U_{III} = u_a = u_1$ für alle diejenigen Beschleunigungspotentiale, die größer sind als dasjenige — das V_0 von Methode I —, wo zuletzt $R = 0$ war.

Wenn zwei Ionensorten vorhanden und die Werte für U_{III} mit den Beschleunigungspotentialen als Ordinaten aufgetragen sind, so wird eine ähnliche wie die als Beispiel berechnete und in Figur I gezeigte Kurve erhalten. Für diesen Fall ergeben sich die folgenden Gleichungen.

Wenn $u_2 > u_1$ ist, so wird

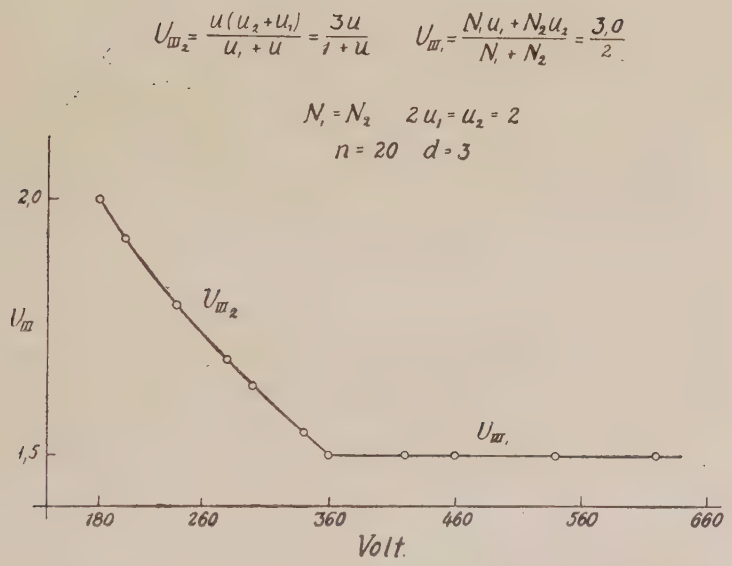
$$U_{III_2} = u_2 - \frac{R}{1-R} \cdot \frac{N_1 u_1}{N_2}$$

für den ersten Teil der Kurve und

$$U_{III_1} = \frac{N_1 u_1 + N_2 u_2}{N_1 + N_2} = U_m = \text{konst.}$$

für den zweiten.

Figur I.



Das U_{III_2} hat seinen maximalen Wert bei dem Potential, bei welchem $u = u_2$ und wo R erst 0 ist, d. h. $(U_{III_1})_{max}$ hat den Wert u_2. Seinen Minimalwert $(U_{III_2})_{min} = u_2/1-R$ erreicht es erst bei dem Potential, an welchem $u = u_1$ ist. Es läßt sich leicht zeigen, daß $(U_{III_2})_{min} = U_{III_1} = U_m$ ist.

Um die Methode, durch die man die Beweglichkeit aus den verschiedenen experimentell bestimmten Größen berechnete, zu veranschaulichen, wird die folgende Tabelle eingefügt. Das Gas, in dem die Messungen vorgenommen wurden, war trockene Luft bei einem Druck $p = 9,6$ cm Hg. Das gleich-

zeitig in demselben Gas bestimmte U_1 war 18,7 cm/sek. für ein Volt/cm.

Tabelle I.

$V_- = V_+$	T_s	T_e	T_r	T	Ż	$n = \frac{Ż}{T}$	$R = T_e / T_r$	$2R' = 2T_s / T_r$	$V_+(1-R)$	$V_+(1-2R)$	U_{III}	U'_{III}
25	12,8	24,8	103,0	96,8	1890	19,5	0,241	0,248	19,0	18,8	17,9	18,0
30	12,1	23,4	61,5	69,5	1350	19,4	0,381	0,394	18,6	18,2	18,1	18,5
35	11,0	22,5	48,2	69,2	1350	19,5	0,467	0,456	18,7	19,0	18,1	17,9
40	9,7	19,7	36,8	45,8	900	19,6	0,527	0,527	18,9	18,9	18,0	18,0

In der obigen Tabelle sind alle die Größen schon definiert außer T, der Zeit der Tourenzahl, Ż, der Tourenzahl und den Werten T_s, R′ und U'_{III}, die aus dem Sättigungsstrom bestimmt sind und den aus dem Strom q_e erhaltenen Werten T_e, R und U_{III} entsprechen.

Um auf die durch Diffusion eintretenden Fehler einzugehen, muß man ihren Einfluß auf q_e ebenso wie q_r betrachten. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung sind beide Ströme, wenn sie von der bestrahlten Platte aus gemessen sind, durch diesen Einfluß vergrößert. Der Fall für q_r ist schon unter der Methode I besprochen worden und der für q_e ist ihm sehr ähnlich, aber, wie schon erwähnt, ist eine Verbreiterung des Ionenstromes hier weniger störend.

Es ist innerhalb gewisser Grenzen auch möglich, die Diffusion von der bestrahlten Platte und die Verstärkung der Ionenschicht auf ihrer Oberfläche durch einen Vergleich von q_e mit q_s zu untersuchen. Diese Effekte sind gewöhnlich klein und deshalb ist q_e nahezu gleich $q_s/2$, aber im allgemeinen etwas größer. Da die Verhältnisse zur Bestimmung von q_r mehr denen von q_e als denen von q_s ähneln, so wurde fast ausschließlich q_e gebraucht. Ein besonders wichtiges Erfordernis hierbei besteht darin, daß die durch

q_e der Elektrometernadel erteilte Winkelgeschwindigkeit im Verhältnis zu der von q_r erteilten nicht so groß ist, daß sie nicht genau gemessen werden kann.

So weit die Fehler zu bestimmen waren, sind sie in q_r größer als in q_e. Es ist daher zu erwarten, daß, sobald merkliche Fehler auftreten, R und deshalb auch $U_{1\,1}$ zu groß werden. Wenn R groß wird, so haben seine Fehler den größten Einfluß auf U_{111} aber noch bei $R = 0.85$ waren übereinstimmende Resultate für stabile Ionen möglich. Deshalb konnte man bei Messungen von U_{111} für solche Ionen bei einer konstanten Periodenzahl das Beschleunigungspotential von dem durch Methode I bestimmten V_0 bis zu $5\,V_0$ variieren.

Das Verhältnis R bei $V_+ = V_0$ ist, obwohl gewöhnlich sehr klein, nie null. Es folgt daraus, daß für dieses Potential $U_{111} > U_1$ wird. Wie schon gesagt, ist dieser Effekt zum Teil gewöhnlichen Diffusionen zuzuschreiben, aber die experimentellen Resultate zeigen, daß die Größenzunahme der Ionen eine viel wichtigere Rolle spielt.

Bis jetzt wurde angenommen, daß die Ionen stabil bleiben. Wenn dies nicht zutrifft, dann zeigen die Kurven für U_{111} (Beschleunigungspotential als Abszisse) verschiedene interessante Formen. Also z. B. wenn es nur einen Ionentyp gibt und wenn ihre Beweglichkeit mit ihrer Geschwindigkeit wächst, so werden diese Kurven der in Fig. IX ähnlich, aber sie sind da, wo eine Geschwindigkeitsverteilung mit gleichzeitiger Größenzunahme vorhanden ist, viel komplizierter.

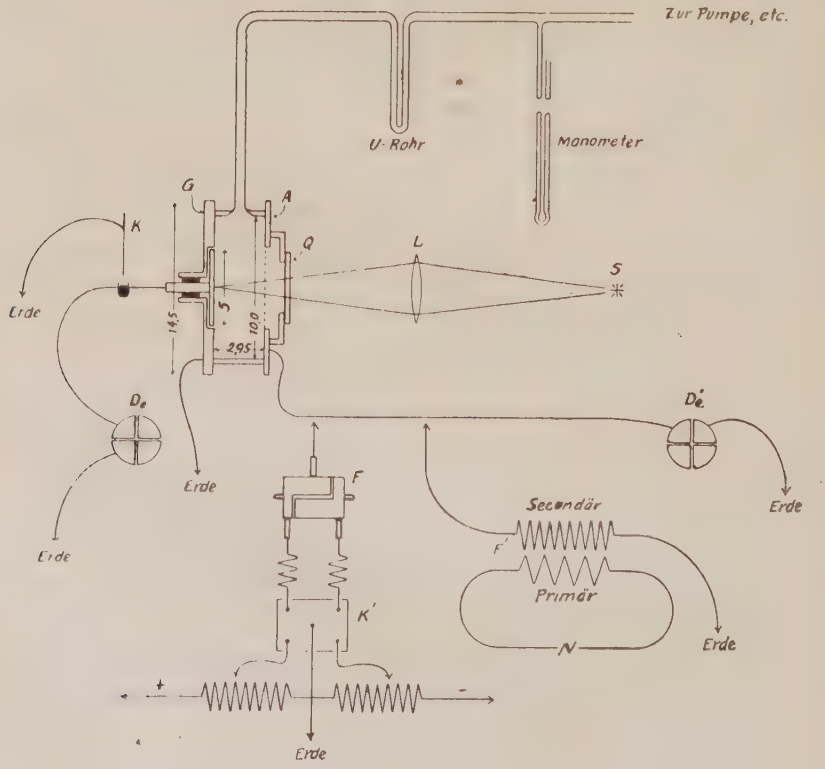
Eine weitere Diskussion dieser Methoden und ihrer Fehler wird erst später gegeben, da hierzu eine Kenntnis

des benutzten Apparates und der erhaltenen Resultate notwendig ist.

Apparat und Ausführung der Messungen.

Die Messungen wurden bei verschiedenen Drucken der untersuchten Gase und, wenn möglich, mittelst der drei oben beschriebenen Methoden ausgeführt. Die dazu benutzten Apparate waren folgende:

Eine Meß- oder Kondensatorkammer (siehe Fig. II)



wurde aus zwei Messingplatten (die Platte A — mit Netz — und der Schutzring G), die einen Durchmesser von 14,5 cm hatten und die auf die parallelen Enden eines Glasrohres durch weißen Siegellack gekittet waren, gebildet. Der Durchmesser dieses Rohres war 10 cm und seine Länge eine solche, daß der Abstand d zwischen A und G 2,95 cm betrug. Durch diese Dimensionen ist das Feld in der Nähe der Kondensatorachse genügend homogen.

Die bestrahlte Kupferplatte C wurde sorgfältig in eine Vertiefung in den Schutzring G, ohne ihn zu berühren, eingelassen, und zwar so, daß ihre innere Oberfläche dieselbe Höhe wie die des Ringes hatte. Der Durchmesser von C betrug 5 cm und der der Vertiefung war 1,5 mm größer. Diese Platte war mittelst ihres durch G geführten und von ihm durch Hartgummi und Siegellackverdichtungen isolierten Trägers mit dem Erdschlüssel K und einem Quadrantenpaar eines heterostatisch geschalteten Dolezalek-Elektrometers De verbunden. Das andere Quadrantenpaar war geerdet und die Nadel war mit 120 Volt geladen. Die Verbindungen der Elektrometer usw. waren von elektrostatischen Störungen durch geerdete Metallkästen und Röhren geschützt.

Das von einer in S befindlichen Quarzquecksilberlampe kommende, auf C durch die Quarzlinse L konzentrierte ultraviolette Licht tritt durch das Quarzfenster Q und durch das die Mitte der Platte A bildende Messingnetz in den Kondensator ein.

Die Platte A war mit der Wechselpotentialklemme eines rotierenden Kommutators verbunden. Die zwei konstanten Potentialklemmen konnten durch den Umschalter K′ mit

den positiven und negativen Potentialquellen verbunden werden.

Durch diesen Umschalter war es möglich, ein positives oder negatives Potential oder das Potential null an jede dieser beiden Polklemmen zu legen, ohne das Potential der anderen zu ändern. Diese angelegten Potentiale wurden durch Voltmeter mit einer Genauigkeit von 1 % gemessen.

Die Periodenzahl n war mittelst einer Stoppuhr und eines an der Kommutatorachse dauernd verbundenen Tourenzählers bestimmt.

Wenn ein sinusförmiges Potential gebraucht wurde, so erhielt man es von der durch einen Pol geerdeten Sekundärspule F′ eines Hochspannungstransformators. Es wurde variiert durch eine Verschiebung der Primärspule und einen in den Primärstromkreis eingeschalteten Glühlampenwiderstand. Das effektive Potential wurde durch das Quadrantelektrometer D′e oder, wenn es groß war, durch ein Braunsches Elektrometer gemessen.

Die größeren Gasdrucke wurden mittelst eines offenen Manometers und eines Barometers bestimmt und die kleinen mittelst eines MacLeod. Während der Messungen für trockene Luft und Stickstoff wurde ein U-Rohr dauernd mit einem CO_2-Aethergemisch oder flüssiger Luft gekühlt.

Ehe der Kondensator mit trockenen Gasen gefüllt wurde, pumpte man ihn bis zu einem Druck von 10^{-4} mm Hg mittelst einer Gaedepumpe aus und ließ ihn für 48 Stunden bei diesem Druck in Verbindung mit einem Phosphorpentoxydrohr stehen. Die gewöhnliche photoelektrische Sättigungsstromkurve wurde bei diesen niedrigen Drucken von Zeit zu Zeit aufgenommen und hatte immer die übliche

Form, d. h. der Strom wurde erst meßbar bei einem verzögernden Potential von ungefähr 2,5 Volt, und Sättigung wurde bei 1 Volt beschleunigender Spannung erreicht. Bei einem verzögernden Potential von 11 Volt war ein kaum wahrnehmbarer negativer Strom zu der bestrahlten Elektrometerplatte C vorhanden.

Wie es sich herausstellte, dürfte die Winkelgeschwindigkeit der Nadel des Elektrometers nicht übermäßig groß sein, wenn die Ausschläge streng proportional den Strömen bleiben sollten, deshalb wurden größere Geschwindigkeiten als 2 cm pro Sekunde bei einem Skalenabstand von 1 m nie gebraucht; die untere Grenze war ungefähr 1 cm pro Minute. Auch deshalb wurde bei Messungen nach Methode III, wo (wie oben erwähnt) es dringend erforderlich ist, daß das Verhältnis der Winkelgeschwindigkeiten dem der Ströme gleich sein sollte, q_e statt q_s gebraucht.

Das Verhältnis q_s/q_e wurde bei verschiedenen Potentialen und Gasdrucken bestimmt. Es war fast immer größer als 2, aber der Fehler selten mehr als 2 %. Nur ausnahmsweise erreichte er 10 %. Dieser Fehler ist nicht durch einen während der Zeit, in welcher die Platte A geerdet ist, in dem Kondensator fließenden Strom verursacht, weil dieser Strom für die hier untersuchten Gasdrucke und Beweglichkeiten praktisch immer null war.

Interessant ist es in dieser Hinsicht, die bei einem Vakuum von $p = 2.10^{-4}$ erhaltenen Resultate zu betrachten, denn hier gab es einen Strom q_0, sobald die Platte A geerdet wurde, wobei $q_0 = 2\,q_e - q_s$ ist. Diese Gleichung wurde für ein Beschleunigungspotential von 2 Volt geprüft.

Gemessen wurden die Ströme $q_s = 6.85$, $q_e = 5.18$ und $q^o = 3.59$ in willkürlichen Einheiten, während sich aus obiger Gleichung $q_s = 6.77$ ergibt. Bei einem Beschleunigungspotential von 25 Volt wurde die Uebereinstimmung schlechter. Es ergab sich sogar eine Differenz von ca. 7 % zwischen dem berechneten und gemessenen Werte, wobei der berechnete, wie bei den höheren Drucken der größere war.

Die Kapazität der bestrahlten Platte C und des Elektrometers De zusammen mit ihren Verbindungen war weniger als 10^{-4} Mikrofarad.

Die Platte C ladet sich gegen den geerdeten Schutzring wegen des von ihr wegfließenden Stromes positiv auf. Der maximale Wert dieser Potentialdifferenz war aber nie größer als 0.02 Volt.

Die Potentialdifferenz[33] zwischen bestrahlter und gegenüberliegender Kondensatorplatte für das Wechselpotential ist infolge Induktion immer kleiner als das auf den Kondensator angelegte Potential. Der durch diese Verminderung hervorgerufene Fehler war aber während dieser Untersuchung immer weniger als 1 % und wurde deshalb vernachlässigt.

Das durch den rotierenden Kommutator an den Kondensator gelegte Potential war häufig durch das Elektrometer D'e, das man unmittelbar mit dem Kondensator verbinden konnte, geprüft. Die Angaben dieses Elektrometers stimmten mit denen der Voltmeter überein. Dadurch ist

33. Diese Differenz wurde nach der Methode bestimmt, welche u. a. auch Franck und Pohl angeben. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges., 9, 74.)

man sicher, daß keine Potentialveränderung in dem Kommutator vorgekommen ist.

Die Segmente[34] und Schleifkontakte des Kommutators wurden oft mit Paraffinöl sorgfältig gereinigt, um schlechte Kontakte zu vermeiden.

Während der Messungen nach Methode I und III wurde das negative Potential immer etwas höher als das positive gehalten, welche Erhöhung, wenn nichts anderes erwähnt ist, immer weniger als 0,3 % betrug.

Kein merklicher Effekt wurde infolge einer Veränderung in der Größe des Lichtfleckes auf der bestrahlten Platte beobachtet. Der Durchmesser desselben betrug während der Messungen 6 mm.

Messungen wurden bei sehr verschiedenen Lichtintensitäten (I) vorgenommen, aber diese Intensitätsänderungen hatten keinen Einfluß, weder auf die Resultate für trockene noch auf die für feuchte Luft. Als ein Beispiel dieser Prüfungen diene die folgende Tabelle II. Diese Messungen wurden nach Methode III ausgeführt. Das Beschleunigungspotential war in diesem Falle $V = 10$ Volt ($V' = 3{,}39$) und die Periodenzahl ungefähr $n = 25$. Die Lichtintensität wurde nur geschätzt.

In der Tabelle ist Δu die maximale Abweichung der Beobachtungen voneinander und ist bei der stärksten Intensität etwas groß, da q_e zu groß ist, um T_e genau messen zu können.

---

34. Das Dielektrikum zwischen den Sektoren war Elfenbein. Etwaige Störungen durch Schwingungen, Kurzschlüsse oder schlechte Kontakte waren sicherlich nicht vorhanden, wie auch aus der Diskussion auf Seite 45 zu schließen ist.

Um die Ergebnisse der drei Methoden zu vergleichen, ist es notwendig, für jede derselben die gleiche Periodenzahl zu benutzen. Die Frequenz des Kommutators konnte

Tabelle I.

I	U_{III}	Zahl d. Beob.	Δu
100	122	15	26
50	124	6	8
40	122	6	11
25	120	4	6

man zwischen $n = 17$ und $n = 36$ variieren. Die Messungen wurden fast immer für zwei verschiedene Periodenzahlen durchgeführt. Die letzteren wurden stets nicht nur durch Stichproben kontrolliert, sondern die ganze Zeit hindurch, in welcher eine Strommessung ausgeführt wurde, gemessen.

Da q_e unabhängig von der Periodenzahl ist, wurden für Methode III die Periodenzahlen nur während der Zeit, in der q_r gemessen wurde, bestimmt. Zuerst wurde gewöhnlich q_r gemessen und dann q_e, da auf diese Weise kurze Zeit zwischen den beiden Beobachtungen verstrich und eine Veränderung in der Lichtintensität deshalb weniger Einfluß hatte. Wenn die Lichtintensität etwas schwankte, dann wurde q_e sowohl vor als auch nach q_r bestimmt. Die Lichtquelle war jedoch immer sehr konstant, und wenn wirklich plötzliche Aenderungen in der Intensität eintraten, wurden sie sofort bemerkt.

In keinem Falle wird für die folgenden Resultate auf eine Genauigkeit von mehr als 2 % Anspruch erhoben, obwohl es häufig vorkam, daß diese maximale Differenz, besonders bei hohen Drucken (kleinen Beweglichkeiten) zwischen der Anzahl der einzelnen Beobachtungen bedeutend geringere Fehler aufwies. Daß eine größere als die vor-

genannte Genauigkeit bisher nie erreicht wurde, ist aus den Resultaten anderer Untersuchungen zu ersehen, besonders wenn die experimentellen Bedingungen ein wenig geändert wurden. Die folgenden Resultate zeigen auch, daß die in dem Gas vorhandenen Bedingungen und das Verhalten der Ionen viel zu veränderlich ist, um so genaue Messungen zu gestatten.

Messungen.

Trockene Luft: Die Trocknung der Luft wurde möglichst weit getrieben und wenn auch nicht völlige Trocknung der Luft zu erzielen war, so wurde doch erreicht, daß der Partialdruck[35] des Wasserdampfs wahrscheinlich weniger als ein Millionstel mm betrug.

Die Luft wurde getrocknet, indem man sie sehr langsam durch enge U-Röhren leitete, die mit festem CO_2-Aethergemisch gekühlt wurden. Dies wurde dreimal wiederholt. Diese Methode wurde gewählt, weil dabei die Trockensubstanz nicht mit dem Gas in Berührung kommt, was zu Verunreinigungen Anlaß geben könnte. Das mit dem Kondensator verbundene U-Rohr wurde während der ganzen Dauer der Messungen in derselben Weise gekühlt. Wenn vorher unvollständig getrocknete Luft — oder ein anderes Gas — untersucht worden war, wurde die endgültige Füllung, bei der die Messungen gemacht wurden, erst eingeführt, nachdem der Kondensator ein bis zwei Tage bei

35. Geschätzt aus der wahrscheinlichen Wasserdampfspannung über Eis bei der in Betracht kommenden Temperatur. Siehe u. a. K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. (4), 29, 723.

hohem Vakuum in Verbindung mit einem P_2O_5-Rohr gestanden hatte und zwei Füllungen trockener Luft einige Zeit im Apparat stehen gelassen und wieder ausgepumpt worden waren.

Es ergab sich kein großer Unterschied zwischen einer frischen Füllung bei gegebenem Druck und einer solchen, die einige Zeit unter einem höheren gestanden hatte und dann bis zu dem gleichen Druck ausgepumpt wurde. In beiden Fällen waren die Beweglichkeiten zuerst höher und sanken, nachdem das Gas bei dem zu untersuchenden Druck etwa einen Tag gestanden hatte. Die in Tabelle III angegebenen Resultate wurden alle, so weit nichts anderes bemerkt ist, gemessen, nachdem die Bedingungen möglichst konstant geworden waren.

Das folgende stellt eine Aufstellung der gewonnenen Resultate dar, die Ausdeutung und Erklärung derselben folgt weiter unten.

Die Beweglichkeiten bei Drucken zwischen einer Atmosphäre und 35 cm Hg wurden nur mit sinusförmigem Wechselpotential bestimmt. Diese Methode ist in Tabelle III mit Ia bezeichnet; das entsprechende Effektivpotential wurde $[V_0]$ benannt. Die Resultate bei diesen hohen Drucken stimmen gut mit denen früherer Beobachter überein.

Bei niedrigeren Drucken wurde fast ausschließlich der rotierende Kommutator benutzt, und gewöhnlich wurden alle drei Methoden angewandt.

Bei $p = 35$ cm wurde die Beweglichkeit nach den Methoden I, Ia und III gemessen. Die nach der letzten Methode erhaltenen Werte stimmen bei diesen und ähnlichen Drucken und bei verschiedenen Potentialen genau untereinander und

auch sehr gut mit denen der Methoden I und Ia überein; doch sind sie im ganzen etwas niedriger. Diese Tendenz wird bei abnehmendem Druck sehr ausgesprochen, besonders dann, wenn die beschleunigenden Potentiale bedeutend größer sind als das V_0 der ersten Methode.

Die deutliche Abnahme der Werte für U_{III} (untereinander) bei wachsendem beschleunigenden Potential beginnt bei ungefähr 21 cm Druck. Hier erhält man auch einen höheren Wert für U_{III} bei gleichem beschleunigenden Potential, wenn die Frequenz vergrößert wird. Diese Effekte nehmen mit abnehmendem Druck weiter zu.

Methode II wurde zuerst bei 21 cm Druck benutzt, und, wie zu erwarten[36], wurde U_{II} kleiner gefunden als U_I wie auch als U_{III}. Diese Resultate sind sämtlich in Tabelle III angegeben.

Ausführlichere Messungen wurden in der Nähe von 10 cm Druck aufgenommen, weil hier die Abweichung von dem Gesetz p.u = konst. sehr merklich zu werden anfängt (siehe ebenfalls Tabelle III).

Die Resultate bei den Drucken von 10,1 und 9,75 cm sind eine Spur zu niedrig, weil sie bestimmt wurden, nachdem zuvor eine große Reihe von Messungen in feuchter Luft vorgenommen worden waren und es sich als sehr schwierig erwies, den Apparat wieder völlig zu trocknen. Doch sieht man deutlich aus diesen Werten, daß U_I mit der Frequenz etwas zunimmt. Diese Zunahme ist reell, was sich (siehe weiter unten) dadurch beweisen läßt, daß die

---

36. Siehe Diskussion der Methoden.

erhaltenen Werte bei Steigerung des in der negativen Phase angelegten Potentials konstant bleiben.

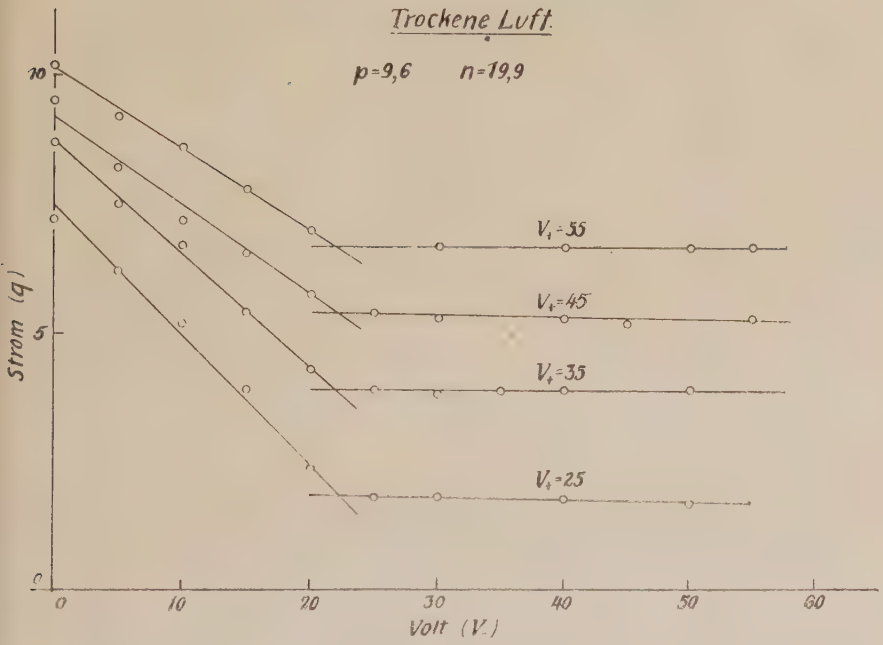
Die Einwirkung einer Erhöhung der Frequenz ist bei U_{II} genau umgekehrt wie bei U_I und U_{III}. Das heißt, U_{II} nimmt mit zunehmender Frequenz und folglich auch mit wachsendem beschleunigenden Potential sehr merklich ab. Es wurde auch gezeigt, daß bei dieser Methode die Höhe des Potentials in der positiven Phase keinen Einfluß hat. Dies ist natürlich zu erwarten, wenn V_+ bedeutend größer ist als das mit dieser Methode bestimmte V_0 (siehe S. 31).

Die Messungen bei $p = 9{,}6$ cm wurden alle an einer Füllung vorgenommen, die nach dem hier angegebenen Trockenverfahren als völlig getrocknet bezeichnet werden kann. Sie war am 8. November frisch, und ein Vergleich der an diesem Tage angestellten Beobachtungen nach der Methode III und der entsprechenden an derselben Füllung bei gleicher Frequenz am 12. November aufgenommenen Meßreihe zeigt jene Abnahme in der Beweglichkeit, die immer nachzuweisen war, wenn eine Gasfüllung einige Zeit im Kondensator gestanden hatte. Das gleiche trifft für die Werte für U_{II} vom 8. November zu.

Die Kurven, aus denen U_{II} bei diesem Drucke bestimmt wurde, sind in Fig. III wiedergegeben. Ferner wurden die Resultate für U_I, U_{II} und U_{III} (vom 12. November) in Fig. IV eingetragen. Diese Ergebnisse zeigen, wie aus der Tabelle und den Kurven ersichtlich, sämtliche schon erwähnten charakteristischen Eigenschaften. Ein Knick wurde in der Kurve für U_{III} (siehe Kurve $n = 19{,}4$) stets bei Drucken von etwa 10 cm und Frequenzen von angenähert $n = 20$ gefunden. Gewöhnlich erfolgte er zwischen 35 und 50 Volt

Figur III.

Methode II – Curven zur Bestimmung von V_0.

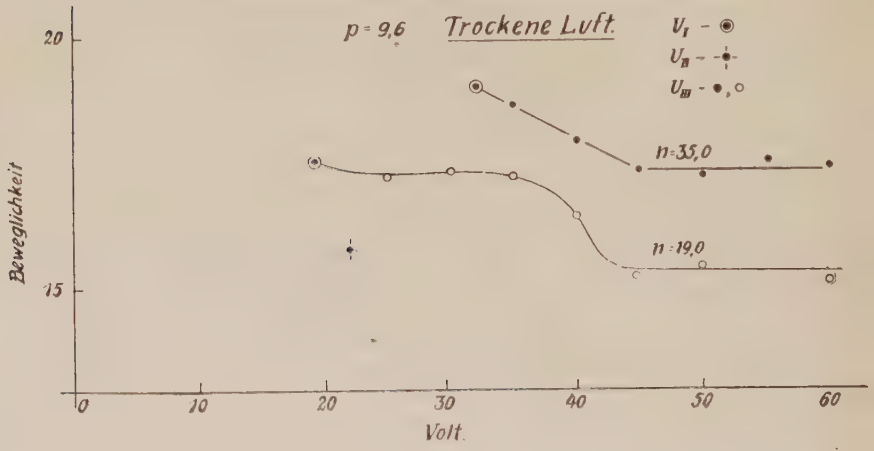


beschleunigenden Potentials. Er wurde bis zu einem gewissen Grade abgerundet, wenn in der negativen Phase ein hohes Potential angewandt wurde. Wenn es möglich gewesen wäre, größere Potentiale zu benutzen, wäre er vielleicht auch bei der höheren Frequenz (siehe Kurve n = 35, Fig. IV) gefunden worden (siehe S. 63).

Eine sehr ausgedehnte Reihe von Beobachtungen wurde wieder bei p = 3,05 cm angestellt. Die angegebenen Messungen beziehen sich auf zwei verschiedene Füllungen und sind Mittelwerte. Sie sind ebenfalls in Tabelle III angeführt.

Figur IV.

Beweglichkeit - nach den Methoden I, II, u III.



Die mit Methode I erhaltenen Werte sind insofern bemerkenswert, als V_0 sich bei diesem Drucke innerhalb des bei dieser Untersuchung benutzten Frequenzbereichs fast unabhängig von der Periodenzahl erwies. Daraus würde folgen, daß U_1 proportional der Frequenz zunimmt. Wäre dies Resultat reell, so müßte es beständig sein, d. h. das V_0 mußte unbeeinflußt bleiben, wenn man in der negativen Phase höhere Potentiale anlegt; dies war jedoch unterhalb 8 Volt nicht der Fall[37]. Um richtige Werte zu erhalten, muß man daher die negative Spannung mindestens gleich 8 Volt

37. Der Srom q_r (wie für diese und auch für Methode III definiert) nimmt bei diesem Drucke, wenn V_- größer gemacht wird als V_+, bei den niedrigen Werten von V_- ab, und folglich verkleinert ein stark überwiegendes Potential in der negativen Phase V_0 und U_1 und ebenfalls U_{III} bei den kleineren Werten von V_+.

Tabelle III*.

p	M	V_+	V_-	V_0	n	u	v	Zahl der Beob.	Δu	Bemerk.
74,5	Ia	—	—	490	50,0	1,97	1,94	2	0,0	
65,1	Ia	—	—	420	50,0	2,30	1,96	2	0,0	
54,7	Ia	—	—	360	50,0	2,68	1,93	2	0,0	
45,5	Ia	—	—	312	50,0	3,09	1,85	2	0,0	
40,5	Ia	—	—	264	50,0	3,65	1,94	2	0,0	
35,0	Ia	—	—	233	50,0	4,14	1,91	4	0,08	
35,0	I	—	—	80,5	20,0	4,32	1,91	3	0,19	
35,0	III	89,2	89,2	(82,0)	19,8	4,25	1,96	2	0,01	
35,0	III	91,5	91,5	(81,3)	19,8	4,24	1,95	1	—	
35,0	III	94,5	94,5	(81,6)	19,8	4,23	1,95	2	0,02	
35,0	III	104,5	104,5	(82,4)	19,9	4,20	1,93	2	0,00	
30,1	Ia	—	—	185	50,0	5,20	2,07	2	0,12	
30,1	I	—	—	680	20,2	5,17	2,05	2	0,11	
30,1	III	74,8	74,8	(71,0)	20,6	5,05	2,00	1	—	
30,1	III	82,5	82,5	(72,1)	20,6	4,98	1,97	2	0,05	
30,1	III	90,1	90,1	(72,5)	20,6	4,96	1,96	2	0,09	
30,1	III	103,0	103,0	(73,4)	20,7	4,91	1,94	2	0,12	
25,2	I	—	—	585	20,9	6,22	2,06	2	0,00	
25,2	III	71,7	71,7	(60,0)	20,4	5,92	1,96	1	—	
25,2	III	80,9	80,9	(59,5)	20,4	5,95	1,97	2	0,23	
25,2	III	90,9	90,9	(59,0)	20,7	5,95	1,97	2	0,36	
25,2	III	100,9	100,9	(60,0)	20,2	5,90	1,95	2	0,36	
21,0	I	—	—	44,8	19,6	7,62	2,11	2	0,08	
21,0	I	—	—	76,0	34,1	7,80	2,15	1	—	
21,0	II	65,0	—	50,0	20,1	7,00	1,93	1	—	
21,0	II	90,0	—	80,0	31,9	6,95	1,92	1	—	
21,0	III	94,5	94,5	(77,8)	34,1	7,63	2,18	1	—	
21,0	III	105,0	105,0	(79,3)	34,0	7,46	2,06	1	—	
21,0	III	108,5	108,5	(80,8)	34,1	7,35	2,03	1	—	
21,0	III	50,0	50,0	(45,7)	19,5	7,42	2,05	2	0,00	

p	M	V_+	V_-	V_0	n	u	v	Zahl d. Beob.	Δu	Bemerk.
21,0	III	60,0	60,0	(46,3)	19,6	7,34	2,03	2	0,00	
21,0	III	70,5	70,5	(48,3)	19,6	7,02	1,94	2	0,02	
21,0	III	80,0	80,0	(48,1)	19,9	7,20	1,99	2	0,20	
21,0	III	101,0	101,0	(51,2)	20,3	6,90	1,91	2	0,16	
20,2	I	—	—	47,0	21,2	7,85	2,09	1	—	
20,2	III	60,5	60,5	(48,7)	21,2	7,60	2,02	1	—	
20,2	III	70,9	70,9	(49,5)	21,2	7,45	1,98	1	—	
20,2	III	100,8	100,8	(50,3)	21,5	7,45	1,98	1	—	
15,5	Ia	—	—	95,0	50,0	10,1	2,06	2	0,20	
15,5	I	—	—	34,0	21,0	10,8	2,20	2	0,10	
15,5	III	40,3	40,3	(36,0)	21,0	10,1	2,06	2	0,05	
15,5	III	50,2	50,2	(37,0)	21,1	9,9	2,02	1	—	
15,5	III	59,7	59,7	(39,0)	20,9	9,3	1,90	3	0,60	
15,5	III	69,8	69,8	(38,5)	21,0	9,5	1,94	1	—	
15,5	III	80,4	80,4	(40,8)	20,7	8,85	1,80	2	0,00	
15,5	III	90,5	90,5	(42,0)	20,8	8,65	1,77	1	—	
15,5	III	100,0	100,0	(42,0)	20,9	8,70	1,77	1	—	
15,5	III	70,8	70,8	(56,3)	32,8	10,1	2,06	2	0,00	
10,1	I	—	—	21,8	19,8	15,8	2,10	1	—	
10,1	I	—	100,0	22,0	19,7	15,6	2,08	1	—	
10,1	I	—	—	31,5	29,7	16,4	2,18	1	—	
10,1	II	25,0	—	24,5	20,8	14,8	1,97	1	—	
10,1	II	35,0	—	24,5	21,1	15,0	1,99	1	—	
10,1	II	45,0	—	39,0	30,4	13,6	1,81	1	—	
10,1	II	55,0	—	39,0	30,1	13,5	1,80	1	—	
9,75	I	—	—	19,0	18,7	17,1	2,19	1	—	
9,75	II	35,0	—	23,0	18,9	14,3	1,83	1	—	
9,75	II	55,0	—	23,5	19,3	14,3	1,83	1	—	
9,75	II	75,0	—	23,5	19,4	14,4	1,85	1	—	

p	M	V_+	V_-	V_0	n	u	v	Zahl d. Beob.	Δu	Bemerk.
9,60	I	—	—	18,2	19,5	18,7	2,36	1	—	Nov. 11
9,60	I	—	25,0	19,5	20,5	18,3	2,31	1	—	„
9,60	I	—	35,0	19,3	20,5	18,5	2,34	2	0,30	„
9,60	I	—	40,0	19,5	20,8	18,6	2,35	1	—	„
9,60	I	—	—	32,0	34,9	19,0	2,40	1	—	„
9,60	I	—	35,0	32,0	35,0	19,1	2,41	1	—	„
9,60	II	25,0	—	22,4	20,1	15,6	1,97	1	—	Nov. 8
9,60	II	35,0	—	22,0	19,8	15,7	1,98	1	—	„
9,60	II	45,0	—	22,0	19,9	15,7	1,98	1	—	„
9,60	II	55,0	—	22,0	19,8	15,7	1,98	1	—	„
9,60	III	25,0	25,0	(19,0)	19,5	17,9	2,26	1	—	„
9,60	III	30,0	30,0	(18,6)	19,4	18,1	2,28	1	—	„
9,60	III	35,0	35,0	(18,7)	19,5	18,1	2,28	1	—	„
9,60	III	40,0	40,0	(18,9)	19,6	18,0	2,27	1	—	„
9,60	III	45,0	45,0	(18,7)	19,3	18,0	2,27	1	—	„
9,60	III	50,0	50,0	(19,1)	19,3	17,6	2,22	1	—	„
9,60	III	60,0	60,0	(21,4)	19,3	15,7	1,98	1	—	„
9,60	III	70,0	70,0	(21,0)	19,3	16,0	2,02	1	—	„
9,60	III	80,0	80,0	(22,6)	19,7	15,2	1,92	1	—	„
9,60	III	91,0	91,0	(21,2)	19,6	16,1	2,03	1	—	„
9,60	III	25,0	25,0	(19,1)	18,9	17,2	2,17	1	—	Nov. 12
9,60	III	30,0	30,0	(19,2)	19,1	17,3	2,18	1	—	„
9,60	III	35,0	35,0	(19,2)	19,0	17,2	2,17	1	—	„
9,60	III	40,0	40,0	(20,0)	18,9	16,4	2,07	1	—	„
9,60	III	45,0	45,0	(21,8)	19,1	15,2	1,92	1	—	„
9,60	III	50,0	50,0	(21,4)	19,0	15,4	1,95	1	—	„
9,60	III	60,0	60,0	(21,9)	19,0	15,1	1,91	1	—	„
9,60	III	35,0	35,0	(32,4)	34,6	18,6	2,35	1	—	„
9,60	III	40,0	40,0	(33,9)	34,9	17,9	2,26	1	—	„
9,60	III	45,0	45,0	(35,3)	35,0	17,3	2,19	1	—	„
9,60	III	50,0	50,0	(35,4)	34,9	17,2	2,17	1	—	„
9,60	III	55,0	55,0	(34,8)	35,0	17,5	2,21	1	—	„
9,60	III	60,0	60,0	(35,1)	35,2	17,4	2,20	1	—	„

p	M	V_+	V_-	V_0	n	u	v	Zahl der Beob.	Δu	Bemerk.
6,0	I	—	—	11,0	19,4	30,7	2,42	1	—	
6,0	I	—	—	11,5	21,8	33,0	2,60	1	—	
6,0	I	—	—	12,8	30,7	41,8	3,30	1	—	
6,0	II	16,0	—	13,5	19,4	25,0	1,97	1	—	
6,0	II	20,0	—	13,5	19,5	25,1	1,98	1	—	
6,0	II	25,0	—	13,5	19,3	24,9	1,97	1	—	
6,0	II	25,0	—	25,5	31,6	21,6	1,70	1	—	
3,05	I	—	—	1,40	1,93	240	9,65	1	—	
3,05	I	—	—	1,40	20,1	250	10,0	3	7,0	
3,05	I	—	—	1,40	31,7	394	15,8	3	10,0	
3,05	II	6,50	—	6,30	20,8	—	—	—	—	V_+ zu klein
3,05	II	8,00	—	6,70	20,9	54,3	2,80	1	—	
3,05	II	9,50	—	6,60	20,8	54,9	2,20	1	—	
3,05	II	10,00	—	6,60	20,8	54,9	2,20	1	—	
3,05	III	2,00	2,00	(1,56)	20,1	224	9,00	3	12,0	
3,05	III	4,00	4,00	(2,26)	20,1	155	6,20	3	8,0	
3,05	III	6,00	6,00	(2,38)	20,1	147	5,90	3	6,0	
3,05	III	8,00	8,00	(2,08)	20,1	168	6,75	3	28,0	
3,05	III	10,00	10,00	(2,23)	20,2	158	6,35	3	33,0	
3,05	III	12,00	12,00	(2,34)	20,2	150	6,00	3	21,0	Ein Wert interpoliert
3,05	III	14,00	14,00	(2,74)	20,4	130	5,20	2	34,0	
3,05	III	17,00	17,00	(3,33)	20,3	106	4,35	2	9,6	
3,05	III	20,00	20,00	(3,63)	20,0	96,0	3,85	3	30,0	
3,05	III	30,00	30,00	(4,35)	20,2	81,0	3,25	3	28,0	
3,05	III	2,00	2,00	(1,70)	30,5	312	12,5	1	—	
3,05	III	4,00	4,00	(2,39)	31,2	227	9,10	2	4,0	
3,05	III	6,00	6,00	(2,73)	31,8	203	8,2	2	6,0	
3,05	III	7,00	7,00	(2,97)	31,7	186	7,5	2	6,0	
3,05	III	8,00	8,00	(3,00)	31,8	184	7,4	2	12,0	
3,05	III	9,00	9,00	(3,07)	31,9	181	7,3	2	18,0	
3,05	III	10,00	10,00	(3,04)	31,8	182	7,3	2	36,0	
3,05	III	12,00	12,00	(3,47)	31,9	160	6,4	2	10,0	

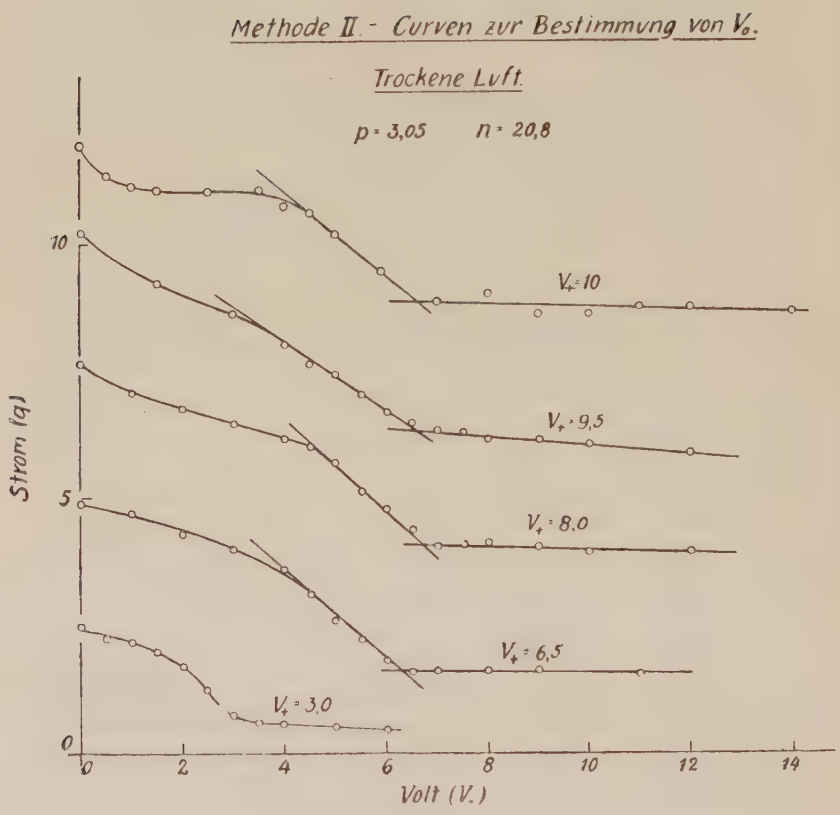
p	M	V_+	V_-	V_0	n	u	v	Zahl der Beob.	Δu	Bemerk
3,05	III	14,00	14,00	(3,97)	32,0	140	5,6	2	4,0	
3,05	III	16,00	16,00	(4,57)	32,0	122	4,9	2	16,0	
3,05	III	20,00	20,00	(5,20)	32,0	107	4,3	2	7,0	
3,05	III	25,00	25,00	(5,09)	31,9	109	4,4	2	4,0	

machen. Die so erhaltenen Werte, die als korrigierte Werte von U_1 bezeichnet werden sollen, sind immer noch viel höher als die den Normalionen entsprechenden. Wenn das negative Potential V_- bis zu 8 oder 10 Volt angewachsen war, beeinflußten weitere Vergrößerungen V_0 die Ströme usw. nur noch sehr wenig.

Die Kurven zur Bestimmung von V_0 nach Methode II sind in Fig. V zu finden. Diese Kurven[38] haben eine ganz andere Form als die bei höheren Drucken erhaltenen und sind deshalb von Interesse. Der Unterschied ist bei einem Vergleich mit den für $p = 9{,}6$ cm in Fig. III gegebenen Kurven klar ersichtlich. Es erwies sich als fast unmöglich, hier Resultate zu erhalten, wenn V_+ bedeutend größer war als 10 Volt, weil der Knick dann zu unscharf wurde, um V_0 zu bestimmen. War V_+ größer als 7 Volt (und blieb die Frequenz konstant), so wurde für V_0 ein konstanter Wert gefunden. War V_+ kleiner als 7 Volt, nahm

* In Tabellen III und IV bedeutet p den Druck, M die Methode V_+ das Potential in der positiven Phase, V_- das in der negativen, n die Periodenzahl, u die Größe U_I (resp. U_{II} oder U_{III}), v den Wert $pu/_{76}$ und Δu die maximale Differenz zwischen den einzelnen Beobachtungen. Die Größe V_0 (sowie $[V_0]$ und (V_0), die in derselben Spalte stehen) ist in der Diskussion der entsprechenden Meßmethode definiert.

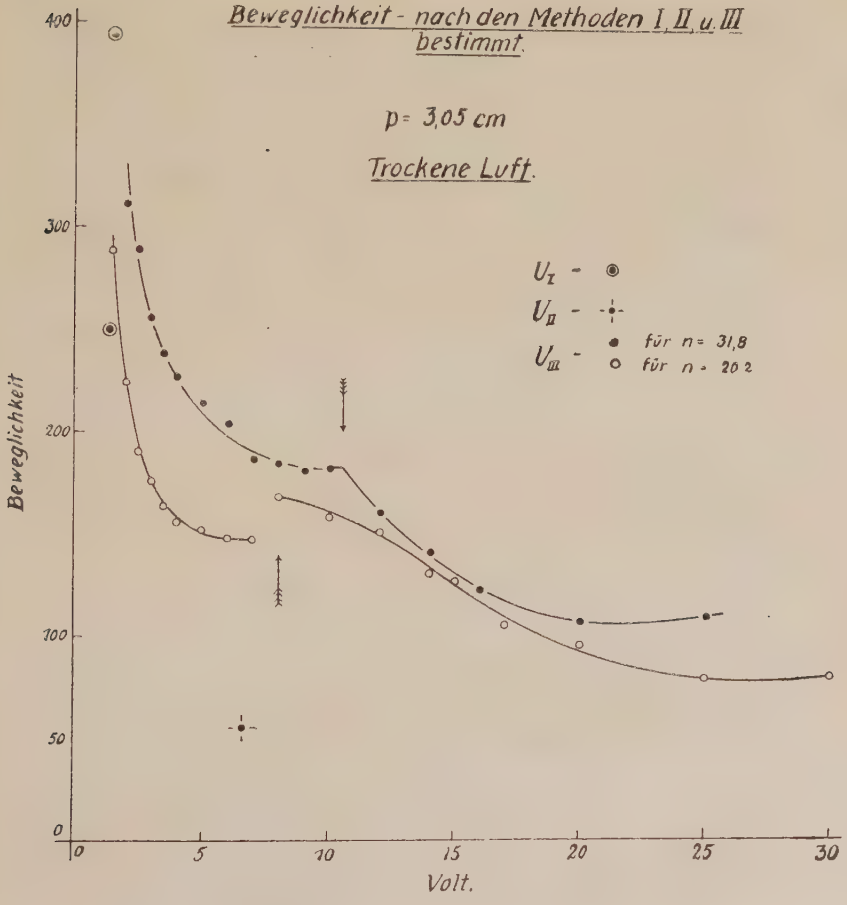
38. Die Stromstärken nahmen selbstverständlich mit wachsendem V_+ zu, aber die Ordinaten der Kurven sind aus Gründen der bequemen Darstellung ihnen nicht proportional gewählt.



V_0 ab, wie die Kurven zeigen und wie es auch sein muß, wenn verschiedene Beweglichkeiten vorhanden sind (siehe die Diskussion von Methode II). Zur Berechnung von U_{II} wurde der Wert von V_0 benutzt, nachdem er konstant geworden war.

Es ist erwähnenswert, daß U_{II}, während U_I und U_{II} sehr viel schneller zugenommen haben als es das Gesetz $p \cdot u = \text{konst.}$ erfordert, bis hierher keine große Abweichung zeigt.

Die Ergebnisse für U_1, U_{II} und U_{III} beim Drucke p = 3,05 cm sind sämtlich in Fig. VI eingetragen.



Die Kurven für U_{III} haben eine auffallende Form und sind deshalb von großer Bedeutung. Die Kurve für n = 31,8 ist das Mittel aus zwei am 28. Februar 1913 aufgenommenen Beobachtungsreihen, während diejenige für n = 20,2 das

Mittel aus drei Reihen darstellt, von denen zwei am 28. Februar 1913 und eine am 7. November 1912 gemessen wurden. Die Kurven der einzelnen Beobachtungsreihen haben alle die gleiche Form wie die Kurve der Mittelwerte, wenn auch die Reihe vom 7. November bedeutend höhere Werte von U_{III} enthält. Dadurch kommt es, daß Δu die maximale Differenz zwischen den Beobachtungen, so groß ist. Die Messungen vom 28. Februar wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt, die schon für $p = 10{,}1$ cm erwähnt worden sind; deshalb war das Gas wahrscheinlich nicht so trocken wie die Füllung vom 7. November.

Aus der Tabelle wie aus der Figur ist zu ersehen, daß die Ordinaten der beiden Kurven bei kleinen Potentialen der Frequenz nahezu proportional sind. Bei zunehmendem Potential ist dies jedoch nicht mehr der Fall. Aus der unteren Kurve für $n = 20{,}2$ erkennt man, daß U_{III} in der Nähe des V_0 aus Methode I sehr viel größer ist als U_I. Dies findet bei so niedrigen Drucken immer statt.

Bei ungefähr 8 Volt hat diese Kurve für U_{III} einen Knick. Dies ist nahezu der Wert, der nach Methode II für V_0 bestimmt wurde, und wenn man ihn als V_0 einsetzt und die Beweglichkeit berechnet, erhält man das Resultat $u = 44$ oder $v = 1{,}77$. In der Kurve für $n = 31{,}8$ liegt der Knick bei ungefähr 10 Volt. Wird dieser Wert für V_0 angenommen und wieder die Beweglichkeit bei dieser Frequenz berechnet, so kommt man zu den Resultaten $u = 53{,}5$ und $v = 2{,}15$. Trotzdem diese Werte für V_0 nur roh aus den U_{III}-Kurven bestimmt sind, geben die berechneten Resultate die Beweglichkeit des „normalen“ Ion in Luft überraschend genau wieder.

Dies stimmt jedoch mit vorerwähnter Tatsache überein, daß ein größeres Potential als $V_- = 10$ Volt in der negativen Phase keinen merklichen Einfluß auf U_1 hat. Es stimmt dies auch gut mit den Ergebnissen der Methode II, aus denen hervorgeht, daß Ionen des Typus des normalen Luftions selbst bei diesen Drucken noch in großer Zahl bestehen.

Die Werte von U_{III} stellen Mittelwerte der Beweglichkeit dar, und einen konstanten Wert erhält man erst, wenn alle Ionen, auch die langsamsten, während der positiven Phase bis zu der gegenüberliegenden Elektrode gelangen. Das sollte in diesem Falle bei ca. 10 Volt erreicht sein, wenn die normalen Ionen die langsamsten wären; die weitere Abnahme der erhaltenen Werte bei Steigerung des Potentials über 10 Volt zeigt also an, daß auch langsamere Ionen als die normalen auftreten.

Die Zunahme von U_{III} mit n, die aus diesen beiden Kurven ersichtlich ist, weist auf die gleiche Tatsache hin. Oberhalb 20 Volt scheinen beide Kurven der Potentialachse parallel zu werden, doch ergibt die größere Frequenz immer noch die größere Beweglichkeit. Dieser Effekt ist zu erwarten, wenn noch einige Ionen mit Beweglichkeiten in der Größenordnung $u = 15$ oder $v = 0{,}60$ gleichzeitig mit einer Zunahme der mittleren Beweglichkeit mit wachsendem Potential anwesend sind. Für so große Potentiale sind jedoch die Werte von U_{III} bei diesem Drucke unsicher.

Diese Effekte bei hohem Potential kommen sowohl bei höheren als auch bei tieferen Drucken als 3,05 cm vor. Auch der Knick in der Kurve für $p = 9{,}6$ cm (Fig. IV) läßt sich erklären durch die Annahme, daß noch Ionen mit einer Beweglichkeit der Größenordnung $u = 7{,}5$ oder $v = 1{,}0$ vor-

handen waren, und dadurch, daß außerdem die mittlere Beweglichkeit mit dem Potential zunahm. Alle diese Beobachtungen lassen sich durch die Aenderung der Beweglichkeit mit wachsendem beschleunigenden Potential und der Anwesenheit langsamer Ionen erklären, und auch bei anderen Effekten, die später noch besprochen werden, läßt sich diese Anschauung anwenden. Das Vorhandensein dieser langsamen Ionen läßt sich aus den nach der Methode II gewonnenen Resultaten nicht mit derselben Sicherheit nachweisen; es liegt das daran, daß die Stromkurven bei dieser Methode gegen das Auftreten langsamer Ionen wenig empfindlich sind, wenn gleichzeitig viele schnelle Ionen vorhanden sind.

In diesem Zusammenhange ist der anscheinende scharfe Abfall der Geschwindigkeitsverteilungskurve der Ionen auf der Seite der langsameren Geschwindigkeiten, wie er durch Methode II gezeigt wird, zu beachten. Auf der Seite der größten Geschwindigkeit dagegen ist die Verteilungskurve bei diesen Drucken sehr verbreitert. Dies geht aus den korrigierten Werten von U_{I} in Verbindung mit U_{II} hervor. Auch die Kurven zur Bestimmung des V_0 für U_{II} sind in dieser Hinsicht von Wert, wie man aus Fig. V und aus der obigen Diskussion dieser Methode ersieht. Welche Beweglichkeit in dem Ionenschwarm am meisten vorkommt, ist noch nicht genau bestimmt. Ebensowenig ist die mittlere Beweglichkeit genau bestimmt worden, wenn auch die Werte für U_{III} bei 25 und 30 Volt beschleunigenden Potentials einen Anhalt für ihre Größenordnung bei diesen Potentialen und den durch den Gasdruck und die Kondensatordimensionen gegebenen Bedingungen gewähren.

Zur Betrachtung der verschiedenen Tatsachen und Effekte, die in den vorhergehenden Seiten erwähnt sind, ist es vielleicht von Nutzen, sie in einer kurzen Uebersicht zu wiederholen. Diese läßt sich folgendermaßen ordnen:

a) Mit den erwähnten Ausnahmen ist immer $U_I > U_{III} > U_{II}$.

b) Bei steigendem n nimmt U_I zu. Diese Zunahme kann fast proportional zu n werden.

c) Wenn n ansteigt, nimmt auch U_{III} zu, besonders bei den kleinen beschleunigenden Potentialen. In der Nähe des V_0 aus Methode I nimmt es in gleichem Maße zu wie U_I; jenseits des V_0 bei Methode II. kann es von n unabhängig sein (siehe feuchte Luft), oder es kann weiter mit n zunehmen (siehe trockene Luft, p = 3,05).

d) Hierbei darf nicht vergessen werden, daß ein hohes Potential in der negativen Phase U_I verkleinert und bei kleinen beschleunigenden Potentialen auch U_{III}. Dies gleicht einen großen Teil des Anwachsens von U_I und U_{III} mit n aus. Die Steilheit der Stromkurve von Methode I wird dadurch vergrößert und der Strom bei V_0 fast unterdrückt. Hierdurch wird bewirkt, daß U_I und U_{III} sich bei diesen Potentialen und tiefen Drucken einander nähern, und zwar auch dann, wenn nach der gewöhnlichen Methode U_{III} bedeutend größer ist. Doch wird hierdurch auch für die in dieser Weise „korrigierten" Werte von U_I und U_{III} die Größenfolge aus a) nicht zerstört, ebensowenig die singulären Punkte in Fig. V (siehe auch e), noch die Kurvenform der Figur III (siehe 1), noch das ganze Anwachsen von

U_{III} mit n für Potentiale, die größer sind als das V_0 bei Methode II.

e) Die singulären Punkte in den Kurven für U_{III} bei niedrigen Drucken beziehen sich wahrscheinlich auf das normale Ion.

f) Es ist anzunehmen, daß zwischen den Werten des Potentials an den singulären Punkten, dem zur „Korrektion" von U_I und U'_{II} erforderlichen negativen Potential und dem V_0 aus Methode II eine Beziehung besteht.

g) Bei niedrigen Drucken scheint die untere Grenze der Ionenbeweglichkeiten schärfer definiert zu sein als die obere.

h) Die Form der Kurven für Methode II ist bei Drucken in der Gegend von $p = 3$ cm nicht mehr normal. Bei $p = 10$ cm bestand noch normale Form.

i) Die Kurven für U_{III} bei konstanter Frequenz ($p = 3{,}05$ cm) nehmen bei beschleunigenden Potentialen, die größer sind als das V_0 aus Methode II, noch ab.

k) Mit steigendem n nimmt U_{II} ab. Das heißt U_{II} nimmt ab, wenn das beschleunigende Potential ansteigt. Dieser Effekt scheint mit fallendem Druck zuzunehmen.

l) Der Wert für U_{III} nimmt bei Potentialen, die größer sind als V_0 aus Methode II gleichzeitig mit n ab.

Ehe weitergegangen wird, möge festgestellt werden, daß Fehler, die durch gewöhnliche Diffusion entstehen, oder durch eine Verdickung der Ionenschicht an der Kathode, einen Restpotentialeffekt, der an der Kathoden- oder Anodenfläche oder im Kondensator durch die positive oder negative Spannungsphase hervorgerufen sein kann, oder Fehler durch Kontaktpotentiale im Kondensator oder Kommutator, alle

nur in geringem Maße an dem Zustandekommen einiger der oben aufgezählten Ergebnisse beteiligt sein können. Keine dieser Fehlerquellen aber genügt, um alle Resultate zu erklären, denn während sie bis zu einem gewissen Grade einen Teil derselben verursachen könnten, würden sie jedoch in den übrigen Fällen genau den entgegengesetzten Effekt erzielen, wie sich leicht erkennen läßt. So weit es also möglich war, diese Fehlerquellen zu untersuchen, wurden sie immer klein und von geringem Einfluß gefunden. Es ist daher nicht anzunehmen, daß sie einen der obigen Effekte bewirkt haben.

Daß bei allen niedrigen untersuchten Drucken eine Mischung von schnellen und langsamen Ionen bestand, ist gewiß. Diese Tatsache erklärt das unter a) angeführte Resultat $U_I > U_{III} > U_{II}$ sowie das Abnehmen von U_{III}, bevor das Potential V_0 aus Methode II erreicht ist und, bis zu einem gewissen Grade wenigstens, die unter j) genannte Abnahme von U_{III}, d. h. seine Abnahme bei Potentialen, die größer sind als das V_0 aus Methode II.

Es ist weiterhin bekannt, daß unter gewissen Bedingungen die Beweglichkeit der Ionen mit steigendem beschleunigendem Potential etwas zunimmt, d. h. daß ihre mittlere Beweglichkeit U_m zunimmt. Andere Beobachter haben dies bestätigt gefunden. Es wird auch durch diese Untersuchungen sehr deutlich bewiesen, besonders durch die Ergebnisse in feuchter Luft, die späterhin angeführt werden.

Dies erklärt die Zunahme der „korrigierten“ Werte U_I und U_{III} mit n und trägt zum Verständnis der Kurve von U_{III}, bevor das V_0 aus Methode II erreicht ist, bei. Da-

gegen genügt es nicht, um den in den Werten für U_I und U_{III} befindlichen Zuwachs, welcher proportional der Frequenz ist (siehe b und c), und folglich auch die Beeinflussung dieser Werte durch ein überwiegendes Potential in der negativen Phase (d) zu erklären. Es erklärt auch nicht die Knicke in den Kurven für U_{III} (siehe l und f). Die Form (h) der Stromkurven von Methode II und die Abnahmen (j) in den Werten von U_{III} mit der Frequenz bei Potentialen, die größer sind als das V_0 von Methode II sind teilweise hierdurch erklärt, namentlich bei Anwesenheit vieler schwerer Ionen. Wenn dieser Zuwachs in der mittleren Beweglichkeit so groß wäre, wie die Werte für U_I und U_{III} andeuten, müßte er auch die untere Grenze der Beweglichkeiten viel stärker beeinflussen als die experimentellen Resultate ergeben (siehe g) und in allen Fällen gerade den Effekt bewirken, welcher entgegengesetzt demjenigen ist, den die Werte von U_{II} mit steigendem Beschleunigungspotential zeigen (siehe k). Die Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch ist weiter unten gegeben (siehe S. 75, 93).

Wenn das Anwachsen der Beweglichkeit (auch nur teilweise) dadurch bewirkt wird, daß ein komplexes Ion einige seiner angelagerten Moleküle verliert, müssen diese Ionen zu Zeiten auch wieder anwachsen. Dies ist besonders dann zu erwarten, wenn sie (wenigstens bei kleinen Geschwindigkeiten) sich aus ihrer Quelle herausbewegen. Demnach können negative Ionen, die sich infolge eines positiven Potentials von der bestrahlten Platte fortbewegen, niemals durch ein nur gleich großes negatives Potential zurückgetrieben werden. Wenn daher diese Ionen nicht zu dieser Platte zurückdiffundieren können, wird schon ein Strom vorhanden

sein, bevor noch selbst die schnellsten Ionen die gegenüberliegende Platte während einer halben Periode wirklich erreichen können. Dieser Effekt kann in trockener Luft selbst bei nur mäßig kleinen Drucken ziemlich groß sein, weil die Moleküle, die Komplexe bilden, wahrscheinlich selten sind. Das heißt, die Bildung der Komplexe gestattet dem Ion, sich eine beträchtliche Zeit und mit verhältnismäßig hoher Geschwindigkeit von der bestrahlten Platte fortzubewegen im Vergleich zu derjenigen, mit der es zurückkehrt. Wenn die beim Fortbewegen von der Quelle erreichte Entfernung hinreichend groß in bezug auf die bestrahlte Platte und die Kondensatordimensionen ist, werden diese komplexen Ionen, da sie dann wahrscheinlich mit dem Wechselpotential einige Zeit in der Mitte der Kammer vor- und zurücktanzen, sich schließlich nach allen Richtungen hin zerstreuen. Ein solcher Strom würde unter geeigneten Bedingungen innerhalb eines gewissen Bereiches fast unabhängig von der Frequenz sein. Durch ein hinreichend großes Potential in der negativen Phase würde er ganz unterdrückt werden. Seine Größe hängt weitgehend von den Dimensionen und der Anordnung des Apparates ab. Würde man den Strom zu der der Quelle gegenüberliegenden Platte messen, so würde ein derartiger Effekt in viel geringerem Maße auftreten.

Daß dieser Effekt überhaupt vorhanden ist, wird verständlich, sobald man bedenkt, daß bei einem Druck von 3 cm die Ionen auf ihrem Wege von ihrem Entstehungsort zur Gegenelektrode ungefähr 25 mal weniger Zusammenstöße erleiden wie bei Atmosphärendruck. D. h. wir haben solche Verhältnisse, wie sie bei Atmosphärendruck in einem 25 mal

engeren Kondensator herrschen würden. Das ergibt eine Vorstellung von der erforderlichen Zeit und der Art, in der ein komplexes Ion gebildet wird. Dieser Effekt hat wahrscheinlich dort, wo er in erheblichem Maße auftrat, alle früheren Beweglichkeitsmessungen nach der Wechselstrommethode beeinflußt.

Er kann als eine Verdickung der Ionenschicht angesehen werden, doch ist dieselbe nicht derart, wie sie durch gewöhnliche Diffusion hervorgebracht wird. (Eine Anfangsgeschwindigkeit der Photoelektronen könnte bei diesen Drucken keinen derartigen Effekt veranlassen.)

Wenn zu den vorhergehenden Auseinandersetzungen noch die Annahme gemacht wird, daß eine große Zahl von Ionen sich in dieser Weise an Umfang vergrößert, ist die Erklärung für die Effekte (b), (c), (d), (e) und (f) vervollständigt, wie aus der obigen Diskussion ersichtlich ist.

Ferner: selbst wenn die maximale Größe (oder auch die Größe des normalen Ions) durch das Gasgemisch und dessen Zustand bestimmt ist, kann es dennoch sehr wohl sein, daß der Einfluß einer Verminderung des Druckes viel mehr in der Verlängerung des Weges, welchen die wachsenden komplexen Ionen zurücklegen, als in einer bedeutenden Abnahme der maximalen Größe besteht. Wird der während des Anwachsens durchlaufene Weg mit dem Plattenabstand des Kondensators vergleichbar, so wird augenscheinlich eine große Anzahl von Beweglichkeiten vorhanden sein. Die maximale gemessene Beweglichkeit wird deswegen mit dem Druck schneller zunehmen, als das Gesetz $p \cdot u = \text{konst.}$ verlangt und kann derjenigen des Elektrons gleich werden, wenn der Druck weit genug erniedrigt wird und die Eigen-

schaften des Gases günstig sind. Trotzdem sollte die minimale Beweglichkeit immer noch ungefähr die des normalen oder mittleren Ions sein, da Ionen dieses Typus noch vorhanden sein müßten, und wenn die Anzahl von normalen Ionen noch verhältnismäßig groß ist, wird die untere Grenze der unter (g) erwähnten Beweglichkeitsverteilung bei der Beweglichkeit des Normalions liegen.

Wenn die Geschwindigkeit der Ionen wegen ihres Anwachsens abnimmt, während sie sich der gegenüberliegenden Platte nähern, so wird die Ionendichte dort größer sein als in der Nähe der bestrahlten Platte. Dies erklärt wenigstens teilweise die Form der Kurven bei Methode II, wie sie unter (h) besprochen und in Fig. V eingetragen sind. In dieser Hinsicht muß also beachtet werden, daß die Ionen in der Nähe der gegenüberliegenden Platte wahrscheinlich von homogener Größe sind, da diese Platte nicht die Quelle der Ionen ist und die Ionen somit Zeit hatten, zuzuwachsen.

So ist durch eine Zusammenstellung der Eigenschaften eines „komplexen" Ions die Mehrzahl der gefundenen Effekte erklärt worden. In der Tat sind sie alle die logische Folge einer solchen Annahme.

Der unter (k) angeführte Effekt ist jedoch nicht erklärt und vielleicht auch der unter (j) nicht vollständig. Es erscheint nicht leicht, sie einzuordnen, und es muß zugegeben werden, daß eine Abnahme der Beweglichkeit mit steigender Frequenz und folglich mit wachsendem beschleunigenden Potential im Widerspruch mit den Ergebnissen anderer Beobachtungen steht. Jedoch sind die bisher verwandten Methoden, wie erwähnt, nicht sehr geeignet, das Vorhanden-

sein dieser langsameren Ionentypen nachzuweisen. Hierin ist vielleicht eine Erklärung des Widerspruchs zu finden.

Der Effekt wurde dauernd beobachtet. Er bestand auch bei nur mäßig niedrigen Drucken, bei denen die Messungen verhältnismäßig genau waren, da Diffusion und andere störende Einflüsse nur bei kleinen Drucken Bedeutung erlangen. Die Abnahme war häufig viel zu groß, um durch irgendeine der in Betracht kommenden Fehlerquellen erklärbar zu sein. Bei $p = 1{,}4$ cm wurde für feuchte Luft bei der Frequenz $n = 20{,}5$ $U_{II} = 1{,}8$ gefunden, und bei $n = 34{,}0$ war U_{II} nur 1,65, also ein Unterschied von etwa 9 %, während der Fehler nicht mehr als höchstens 3 % ausmachen konnte. Eine mögliche Deutung dieses Effektes wird weiter unten gegeben werden.

Nach der Auffassung über die Natur der komplexen Ionen muß angenommen werden, daß sie unter gewissen Bedingungen an Größe zunehmen und unter anderen wiederum abnehmen. In der vorhergehenden Besprechung ist vorausgesetzt worden, daß diese Bedingungen gleichzeitig für nebeneinander in demselben Gas befindliche Ionen stattfinden können. Folglich kann auch ein einzelnes Ion nacheinander die Stufen des Anwachsens und Zerfallens durchlaufen. Diese Annahme ist verständlich, wenn die Wirkung eines Zusammenstoßes durch dessen Heftigkeit und die Natur des Moleküls, mit dem das Ion zusammentrifft, bedingt wird. Ein solches Ion könnte Eigenschaften haben denen entsprechend, die Wellisch[39] vermutete, als er versuchte,

---

39. Wellisch, Phil. Trans., A., 209, 249; Proc. Roy. Soc., A., 82, 500.

die Tatsache zu erklären, daß beliebig erzeugte Ionen unabhängig von der Größe des Atoms, mit dem die Ladung zunächst verbunden war, eine Geschwindigkeit annehmen, die durch das Gas bedingt ist, in dem sie sich zur Zeit bewegen. Diese Tatsache wurde in der Einführung und besonders den Ergebnissen der Arbeit von Franck und Meitner[40] besprochen, die zeigten, daß das positive radioaktive Restatom tatsächlich vom Ion getragen wurde.

Man geht daher nur einen Schritt weiter, wenn man annimmt, daß das „normale" Ion die mittlere Größe eines großen komplexen Ions ist, dessen Radius sich fortwährend ändert, dessen mittlere Größe aber fast ganz durch das umgebende Gas und dessen Bedingungen bestimmt ist. Diese mittlere Größe ist daher mehr oder weniger unabhängig von dem Ionenkern, mag dieser ein Elektron oder ein positiv geladenes Atom sein.

Diese Auffassung erfordert ein normales Ion von etwas größeren Dimensionen, als man gewöhnlich (besonders im Falle von schweren positiven Kernen) annimmt. Doch bleibt die Möglichkeit bestehen, daß der Ionenradius mehr von der Anzahl der konstituierenden Atome abhängt als von deren Masse, und daß die Beweglichkeit des Ions mehr von seinem Radius abhängt als von seiner gesamten Masse. Doch soll in keine Besprechung der relativen Werte der verschiedenen Theorien in bezug auf die Wirkung der Ionenmasse eingetreten werden, da, wie schon gesagt, dieselbe besonders im Falle des komplexen Ions zu unsicher erscheint.

Wenn diese Auffassung des komplexen Ions richtig ist,

---

40. Franck und Meitner, l. c.

wird sein mittlerer Radius und seine Beweglichkeit durch den Kern nur insofern beeinflußt, als er die minimale Größe des Ions bestimmt. Weiter hängt hiernach in vielen Fällen die Größe des Ions hauptsächlich von der Temperatur des Gases und seinen Verunreinigungen ab. Wenn demnach eine Reihe verschiedener Gase bei gleicher Temperatur eine gemeinsame Verunreinigung haben, die elektro-negativer ist als jedes einzelne von ihnen, so ist es möglich, daß (im Falle negativer Ionen) sie alle Ionen von ungefähr derselben Größe haben. Die wichtigste Funktion des Gases selbst würde in diesem Falle der von ihm bewirkte Reibungswiderstand sein. Unter solchen Bedingungen sollte die Beweglichkeit der negativen Ionen in den verschiedenen Gasen ungefähr die Reihenfolge haben wie die gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten.

Die hier vorgeführten Ideen sind nicht neu; sie sind hier wiedergegeben worden, weil sie die Grundlage der Deutung für die experimentell erhaltenen Resultate bilden. Sie sind, zum Teil wenigstens, schon von verschiedenen Autoren besprochen und kürzlich in viel vollständigerer Weise von Kleeman[41] bearbeitet worden.

Um es noch einmal zu wiederholen: Es wird angenommen, daß das komplexe Ion infolge günstiger Zusammenstöße Perioden des Anwachsens hat. Ist solches Ion einmal gebildet, so kann es nur durch gelegentliche Zusammenstöße von hinreichender Heftigkeit wieder zerstört oder verkleinert werden. Demzufolge ist die Lebensdauer eines

41. R. D. Kleemann, Proc. Camb. Phil. Soc., 16, 285 (19. Mai 1913).

Ions in irgendeinem Größenstadium eine Funktion der Anzahl von Zusammenstößen mit den Gasmolekülen und der Anziehungskraft, die es auf diese besitzt. Sind die Größenänderungen häufig und ist die Zeit der Bewegung zwischen den Kondensatorplatten verhältnismäßig lang, so ist die gemessene Beweglichkeit ein Mittelwert oder ungefähr die Beweglichkeit des sogenannten normalen Ions, und es wird anscheinend nur ein Typus vorhanden sein. Wenn die Lebensdauer und Beweglichkeit der schnelleren Ionen so groß wird, daß das beschleunigende Potential sie während einer halben Periode den Abstand durchlaufen läßt, wird man größere Beweglichkeiten als die mittlere erhalten, besonders bei Methoden, die vorwiegend für die schnelleren Ionentypen empfindlich sind. Deshalb wird die Beweglichkeit in solchen Fällen bei abnehmenden Drucken und auch bei wachsendem beschleunigenden Potential zunehmen. Auch wird die Beweglichkeit mit der Temperatur zunehmen und sich mit der Gasfüllung ändern.

Verfolgt man Ueberlegungen dieser Art noch weiter, so lassen sich auch Bedingungen herstellen, unter denen eine Methode, die hauptsächlich auf die langsameren Ionen reagiert, Werte der Beweglichkeit ergeben würde, die kleiner sind als das Mittel oder die Beweglichkeit des normalen Ions. Sie kann sogar eine Abnahme der Beweglichkeit mit steigender Frequenz oder mit steigendem beschleunigenden Potential zeigen. Es läßt sich in der Tat eine solche Vorstellung gewinnen, durch die alle im Verlauf dieser Untersuchung erhaltenen Ergebnisse in sehr befriedigender Weise erklärt werden können.

Für Drucke unterhalb $p = 3{,}0$ cm wurden keine er-

schöpfenden Messungen in trockener Luft angestellt, weil der Apparat in seiner jetzigen Anordnung nicht die hinreichende Genauigkeit gewährleistet. Ungefähr bei Drucken von $p = 1{,}0$ cm werden Diffusion und Kontaktpotential sehr störend. Doch ließ sich nachweisen, daß normale Ionen bei solchen Drucken noch in großer Anzahl vorhanden waren. Demnach erscheint es als gesichert, daß in Luft bei einer Behandlung wie der hier beschriebenen noch eine große Anzahl von Ionen anwesend ist, deren mittlere Beweglichkeit angenähert dem Gesetz $p \cdot u = \text{konst.}$, selbst bei verhältnismäßig kleinen Drucken, folgt, wenn auch außerdem viele Ionen mit bedeutend größeren Beweglichkeiten vorhanden sind.

Die erhaltenen Resultate bei den verschiedenen Drucken sind in Fig. VII eingetragen. Kurve A zeigt die maximalen und Kurve B die minimalen[42] Werte an.

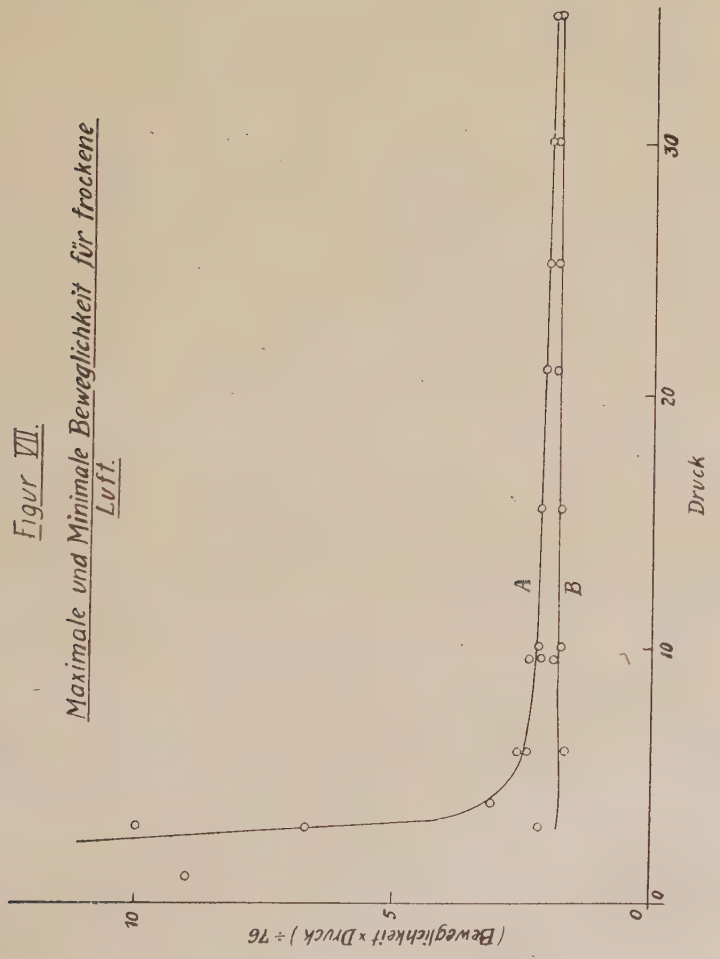
Feuchte Luft. Die Luft wurde bei einem Barometerstand von $p = 74{,}5$ cm und einer Temperatur von 22^0 langsam durch Wasser geleitet. Der Anteil des Wasserdampfes würde demnach etwa 0,3 % ausmachen. Doch war bei niedrigen Drucken der Betrag wahrscheinlich etwas größer. Die bei den höheren Drucken erhaltenen Beweglichkeiten waren annähernd dieselben, die man gewöhnlich für feuchte Luft findet[43]. Doch wurde die erste der ausführlichen Beobachtungsreihen bei $p = 10{,}1$ cm aufgenommen und in die Tabellen eingetragen, um einen Vergleich mit

---

42. Diese Werte wurden ausschließlich durch Methode II gewonnen.

43. Zeleny, l. c. Kovarik, l. c.

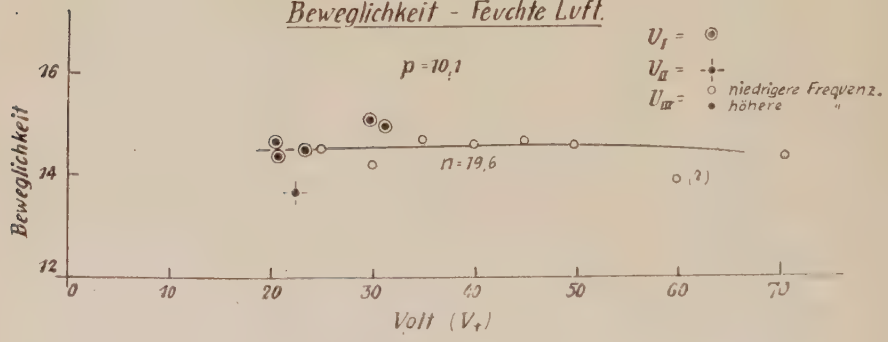
den Ergebnissen für trockene Luft bei ungefähr demselben Druck zu haben.



Bei diesem Drucke hat $v = p \cdot u/76$ merklich zugenommen. Es ist aber immer noch bedeutend niedriger als der für trockene Luft bei gleichem Drucke gefundene Wert.

Aus den Messungen nach Methode II war zu erkennen, daß diese wie immer kleinere Werte ergab als die Methoden I und III. Die Resultate für diesen Druck sind in Tabelle IV und Fig. VIII zusammengestellt. Die Werte für

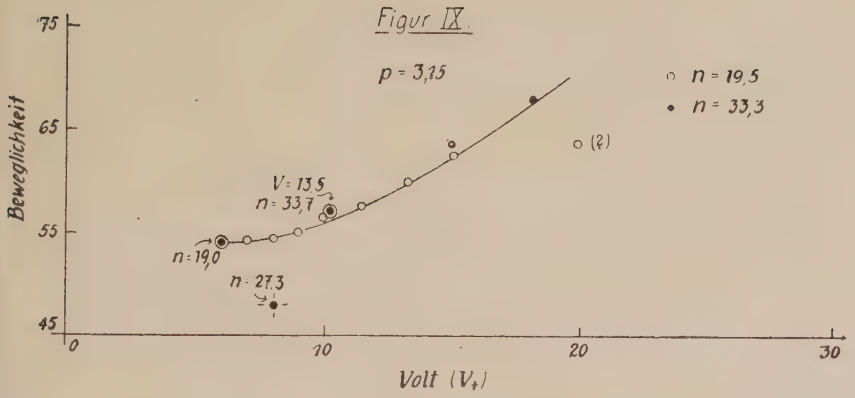
Figur VIII.



U_{III} bei verschiedenen Potentialen sind verhältnismäßig konstant.

Bei dem Drucke p = 3,15 cm hat v wieder zugenommen. Ferner steigt U_{III} mit wachsendem Potential beträchtlich an, und U_I zeigt bei verschiedenen Frequenzen den gleichen Effekt. Die Werte von U_{III} bei gleichem Potential und verschiedenen Frequenzen zeigen nur Abweichungen, die innerhalb der wahrscheinlichen Fehlergrenze liegen. In dieser Hinsicht weichen die Meßresultate in feuchter Luft von den in trockener Luft erhaltenen ab (siehe I). Dies ist dadurch zu erklären, daß hier die Ionen gleichmäßiger von Umfang sind, da sie schneller anwachsen.

Diese Ergebnisse sind in Tab. IV und Fig. IX einge-



tragen. In der Tabelle sind zwei Reihen angegeben, von denen die eine am 19. November, die andere am 21. November aufgenommen wurde. Sie zeigen wieder die Abnahme der Beweglichkeit, die immer stattfindet, wenn eine Gasfüllung einige Zeit im Kondensator gestanden hat. Als verständlichste Erklärung dieses Effekts erscheint die von früheren Beobachtern gegebene. Sie schrieben ihm eine Vergrößerung der Anzahl komplexe Ionen bildender Moleküle zu, die durch die Verflüchtigung kondensierter Dämpfe veranlaßt wird, welche sich bei höheren Drucken an den Wänden des Kondensators angesammelt haben.

Sehr viel zahlreichere Messungen als bei anderen Drucken wurden bei $p = 1{,}40$ cm angestellt. Bei diesem Drucke zeigen die Werte für U_1 ebenso wie früher eine Zunahme mit steigender Frequenz, aber sie werden hier zum ersten Male merklich durch ein stark überwiegendes Potential in der negativen Phase beeinflußt. Es bestand jedoch kein meßbarer Diffusionsstrom beim Nullpotential

und ebensowenig ein negativer Strom bei hohem negativen Potential. Man muß also annehmen, daß der Effekt des Anwachsens der Ionengröße wieder in geringem Maße vorhanden war.

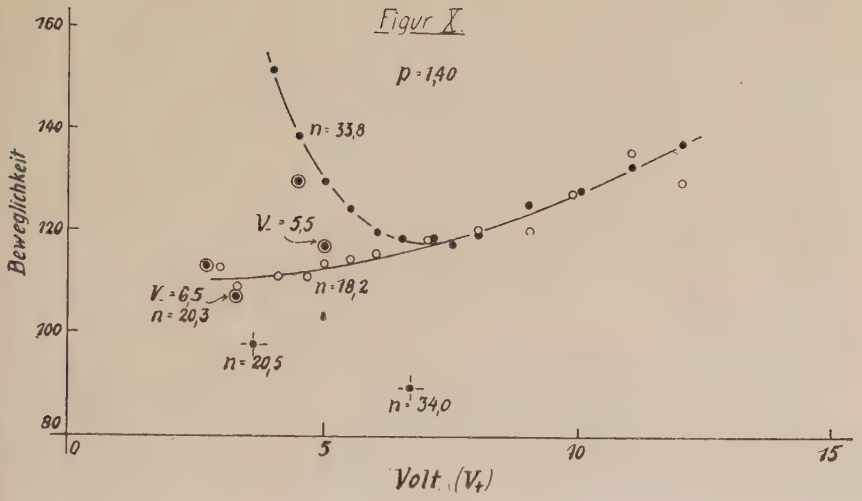
Die Zahlen für U_{III} zeigen die Zunahme mit wachsendem beschleunigenden Potential, die auch bei $p = 3{,}15$ cm gefunden wurde. Sie sind auch hier bei konstantem Potential unabhängig von der Frequenz. Die hohen Werte im Anfang der Kurve sind Fehlern zuzuschreiben, die durch das Anwachsen der Ionengröße und durch Diffusion entstehen.

Die Werte für U_{II} enthalten wie immer eine Abnahme der Beweglichkeit mit steigendem Potential. Sie lassen auch eine Abnahme bei sinkendem Druck erkennen, doch ist diese — jedenfalls zum Teil — durch die Zunahme der Feuchtigkeit veranlaßt. In der Tat sind die Ergebnisse in Uebereinstimmung mit den Schlüssen, die aus den Messungen in trockener Luft und aus früheren Untersuchungen gezogen werden. Die hier erhaltenen Resultate sind in Tabelle IV sowie in Fig. X zu finden.

Beim Drucke $p = 0{,}62$ cm wurde beim Potential Null an der bestrahlten gegenüberliegenden Platte ein meßbarer Strom gefunden, wie aus Fig. XI Kurve A ersichtlich. Bei einem Vergleich der beiden Kurven A und B in Fig. XI erkennt man die Wirkung eines größeren Potentials in der negativen Phase. Bei Kurve A waren die Potentiale in beiden Phasen gleich, also (dem absoluten Betrage nach) $V'_- = V'_+$. Bei Kurve B war $V_- = 10$ Volt.

Die Werte für U_{II} zeigen wieder die Abnahme mit steigender Frequenz, trotzdem $V_+ = 3{,}0$ bei der Frequenz

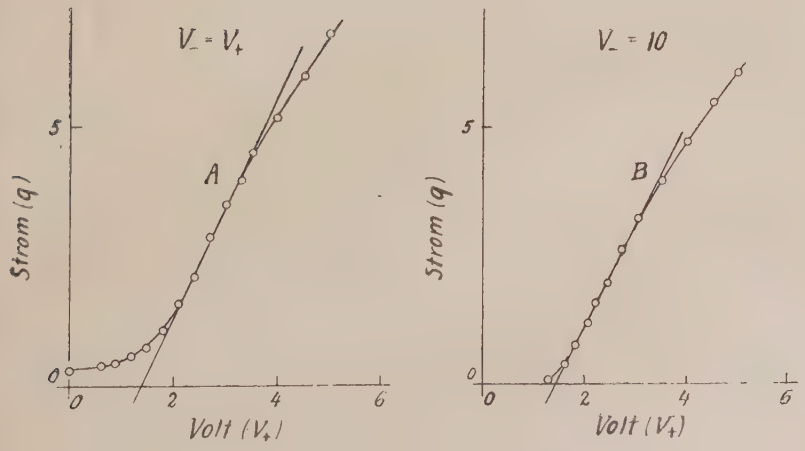
Figur X



Figur XI

Methode I - Curven zur Bestimmung von V_0.

p = 0,62 cm. feuchte Luft.



p	M	V_+	V_-	V_0	n	u	v	Zahl der Beob.	Δu	Bemerk.
10,1	I	—	—	23,5	19,6	14,5	1,93	1	—	
10,1	I	—	35,00	20,8	17,6	14,7	1,95	2	0,0	
10,1	I	—	45,00	21,0	17,4	14,4	1,92	1	—	
10,1	I	—	45,00	30,0	26,0	15,1	2,01	1	—	
10,1	I	—	55,00	31,5	27,2	15,0	1,99	1	—	
10,1	II	30,00	—	22,8	18,1	13,8	1,84	1	—	
10,1	II	40,00	—	22,4	17,7	13,7	1,82	1	—	
10,0	III	25,00	25,00	(23,5)	19,6	14,5	1,93	1	—	
10,1	III	30,50	30,50	(23,9)	19,5	14,2	1,89	1	—	
10,1	III	35,00	35,00	(23,4)	19,8	14,7	1,95	1	—	
10,1	III	40,00	40,00	(23,8)	20,0	14,6	1,94	1	—	
10,1	III	45,00	45,00	(23,3)	19,7	14,7	1,95	1	—	
10,1	III	50,00	50,00	(23,4)	19,6	14,6	1,94	1	—	
10,1	III	60,00	60,00	(24,0)	19,2	13,9	1,85	1	—	
10,1	III	70,60	70,60	(23,4)	19,4	14,4	1,91	1	—	
5,07	I	—	—	10,0	19,2	33,4	2,23	1	—	
3,15	I	—	—	6,13	19,0	54,0	2,24	1	—	
3,15	I	—	13,50	10,3	33,7	57,0	2,36	1	—	19. Nov.
3,15	II	9,40	—	8,25	22,3	47,1	1,95	1	—	„
3,15	III	7,15	7,15	(6,18)	19,3	54,4	2,25	1	—	„
3,15	III	8,10	8,10	(6,22)	19,5	54,7	2,27	1	—	„
3,15	III	9,05	9,05	(6,18)	19,6	55,0	2,28	1	—	„
3,15	III	10,00	10,00	(5,98)	19,4	56,5	2,34	1	—	„
3,15	III	11,50	11,50	(5,90)	19,5	57,7	2,39	1	—	„
3,15	III	13,30	13,30	(5,57)	19,2	60,2	2,50	1	—	„
3,15	III	15,10	15,10	(5,39)	19,4	62,7	2,60	1	—	„
3,15	III	20,00	20,00	(5,22)	19,1	63,8	2,65	1	—	„
3,15	III	15,00	15,00	(9,05)	33,1	63,7	2,64	3	1,5	„
3,15	III	18,20	18,20	(8,56)	33,5	68,2	2,82	3	2,5	„
3,15	I	—	9,00	6,40	17,7	48,2	2,00	1	—	21. Nov.
3,15	I	—	30,00	6,60	18,1	47,7	1,98	1	—	„
3,15	I	—	12,00	9,50	29,7	54,4	2,25	1	—	„
3,15	III	7,70	7,70	(6,30)	18,0	49,8	2,06	2	0,8	„

p	M	V_-	V_-	V_0	n	u	v	Zahl der Beob.	Δu	Bemerk.
3,15	III	11,10	11,10	(6,05)	18,0	51,9	2,15	2	0,7	21. Nov.
3,15	III	14,00	14,00	(5,99)	18,2	52,9	2,19	2	0,7	,,
3,15	III	11,10	11,10	(9,80)	30,1	53,5	2,22	2	0,0	,,
3,15	III	14,00	14,00	(9,45)	30,2	55,7	5,31	2	0,0	,,
1,40	I	—	—	2,78	18,0	113,0	2,08	2	7,0	
1,40	I	—	3,50	3,05	18,9	108,0	1,99	1	—	
1,40	I	—	6,50	3,30	20,3	107,0	1,97	1	—	
1,40	I	—	—	4,50	33,6	130,0	2,39	1	—	
1,40	I	—	5,50	5,00	33,7	117,0	2,15	1	—	
1,40	II	4,00	—	3,70	20,8	96,5	1,78	1	—	
1,40	II	8,00	—	3,60	20,5	99,0	1,82	1	—	
1,40	II	6,50	—	6,20	34,2	96,0	1,77	1	—	V_+ zu klein
1,40	II	9,00	—	6,70	34,0	88,5	1,63	1	—	
1,40	III	3,05	3,05	(2,72)	17,7	113,0	2,08	2	0,0	
1,40	III	3,40	3,40	(2,86)	17,9	109,0	2,01	2	5,0	
1,40	III	4,10	4,10	(2,87)	18,3	111,0	2,04	4	2,0	
1,40	III	4,65	4,65	(2,85)	18,2	111,0	2,04	2	7,0	
1,40	III	5,00	5,00	(2,90)	19,0	114,0	2,10	2	4,0	
1,40	III	5,50	5,50	(2,82)	18,6	115,0	2,12	3	3,0	
1,40	III	6,00	6,00	(2,75)	18,3	116,0	2,14	2	7,0	
1,40	III	7,00	7,00	(2,65)	18,1	119,0	2,19	2	3,0	
1,40	III	8,00	8,00	(2,70)	18,8	121,0	2,23	2	4,0	
1,40	III	9,00	9,00	(2,60)	18,1	121,0	2,23	2	4,0	
1,40	III	10,00	10,00	(2,50)	18,5	129,0	2,38	3	12,0	
1,40	III	11,00	11,00	(2,29)	18,0	137,0	2,52	3	24,0	
1,40	III	12,00	12,00	(2,42)	18,2	131,0	2,41	8	41,0	
1,40	III	4,00	4,00	(3,79)	33,1	152,0	2,80	1		
1,40	III	4,50	4,50	(1,17)	33,3	139,0	2,56	1	-	
1,40	III	5,00	5,00	(4,48)	33,5	130,0	2,39	2	0,0	
1,40	III	5,50	5,50	(4,69)	33,7	125,0	2,30	1	—	
1,40	III	6,00	6,00	(4,90)	33,8	120,0	2,21	1	–	
1,40	III	6,50	6,50	(4,90)	33,5	119,0	2,19	1	—	

Feuchte Luft

p	M	V_+	V_-	V_0	n	u	v	Zahl der Beob.	Δu	Bemerk.
1,40	III	7,00	7,00	(4,97)	34,0	119,0	2,19	2	0,0	
1,40	III	7,50	7,50	(5,06)	34,3	118,0	2,18	1	—	
1,40	III	8,00	8,00	(4,98)	34,3	120,0	2,21	2	1,0	
1,40	III	9,00	9,00	(4,74)	34,3	126,0	2,32	2	5,0	
1,40	III	10,00	10,00	(4,60)	34,1	129,0	2,35	2	4,0	
1,40	III	11,00	11,00	(44,6)	34,3	134,0	2,47	1	—	
1,40	III	12,00	12,00	(4,22)	33,7	139,0	2,56	1	—	
0,62	I	—	—	1,37	19,3	246,0	2,01	4	0,0	
0,62	I	—	7,00	1,39	19,2	240,0	1,96	1	—	
0,62	I	—	10,60	1,47	20,3	240,0	1,96	1	—	
0,62	I	—	—	2,20	32,2	255,0	2,08	1	—	
0,62	I	—	10,00	2,30	32,5	246,0	2,01	1	—	
0,62	II	2,00	—	1,55	19,5	219,0	1,79	1	—	
0,62	II	2,60	—	1,60	19,8	215,0	1,75	1	—	
0,62	II	3,00	—	2,85	32,4	198,0	1,62	1	—	V_+ zu klein
0,62	III	1,50	1,50	(1,17)	19,3	287,0	2,34	1	—	
0,62	III	1,80	1,80	(1,30)	19,3	258,0	2,11	1	—	
0,62	III	2,10	2,10	(1,35)	19,9	256,0	2,09	1	—	
0,62	III	2,40	2,40	(1,39)	20,5	257,0	2,09	1	—	
0,62	III	2,70	2,70	(1,33)	20,2	265,0	2,16	1	—	
0,62	III	3,00	3,00	(1,38)	20,6	260,0	2,12	1	—	
0,62	III	3,30	3,30	(1,34)	20,6	268,0	2,19	1	—	
0,62	III	1,60	10,00	(1,45)	20,3	244,0		1	—	
0,62	III	1,80	10,00	(1,44)	20,0	241,0		1	—	
0,62	III	2,00	10,00	(1,49)	20,2	236,0		1	—	
0,62	III	2,20	10,00	(1,46)	20,4	244,0		1	—	
0,62	III	2,40	10,00	(1,41)	20,6	255,0		1	—	
0,62	III	2,70	10,00	(1,34)	20,3	263,0		1	—	
0,62	III	3,00	10,00	(1,37)	20,4	259,0		1	—	
0,62	III	3,50	10,00	(1,27)	20,2	277,0		1	—	
0,62	III	2,50	2,50	(1,94)	32,4	290,0		1	—	
0,62	III	3,00	3,00	(2,16)	32,4	261,0		1	—	

p	M	V_+	V_-	V_0	n	u	v	Zahl der Beob.	Δu	Bemerk.
0,62	III	3,50	3,50	(2,20)	32,5	257,0		1	—	
0,62	III	4,00	4,00	(2,15)	32,1	260,0		1	—	
0,62	III	4,50	4,50	(2,15)	32,6	264,0		1	—	
0,62	III	5,00	5,00	(2,21)	31,9	251,0		1	—	
0,62	III	2,50	10,00	(2,19)	32,6	259,0		1	—	
0,62	III	3,00	10,00	(2,30)	32,6	246,0		1	—	
0,62	III	3,50	10,00	(2,29)	32,5	247,0		1	—	
0,62	III	4,00	10,00	(2,21)	32,4	255,0		1	—	
0,62	III	4,50	10,00	(2,22)	32,6	255,0		1	—	
0,62	III	5,00	10,00	(2,33)	32,2	240,0		1	—	

Die Erklärung der verschiedenen Größen siehe bei Tabelle III, Seite 59.

32,4 (siehe Tabelle IV) wahrscheinlich zu klein war, um den maximalen Wert von V_0 zu ergeben.

Bei U_{III} ist auch hier die Zunahme mit wachsendem beschleunigenden Potential zu beobachten, die bei anderen Drucken gefunden wurde. Die Meßgenauigkeit ist aber weniger gut, da bei so kleinen Drucken eine geringe Aenderung der Lichtintensität, des Potentials oder der Frequenz beträchtliche Fehler für U_{III} veranlaßte, sobald dies größer als 250 war. Außerdem bewirkt der, wenn auch verhältnismäßig kleine Strom q_0 beim Nullpotential einen Fehler für q_e. Schon aus diesen Gründen sind die Messungen jedoch von Interesse und ebenso die benachbarten Beobachtungsreihen mit einem höheren Potential in der negativen Phase ($V_- = 10$ Volt), die auch ausgeführt sind, da eine solche Anordnung bei diesem Druck einen relativ großen Effekt ergab. Die genannten Resultate sind alle in Tab. IV verzeichnet. Die Werte für U_I und U_{III} sind niedrig, was

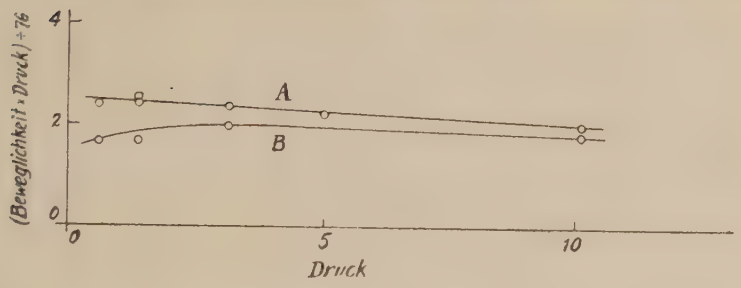
wahrscheinlich ebenfalls einer Zunahme der Feuchtigkeit zuzuschreiben ist.

Qualitative Messungen wurden bis herunter zu Drucken von 2 mm angestellt. Hier schienen die Bedingungen weitgehend dieselben wie bei trockener Luft und 3 cm Druck; doch ist die Diffusion sehr viel bemerkbarer. Große Ionen sind noch in beträchtlicher Anzahl vorhanden, und der Einfluß des Anwachsens der Ionengrößen verursacht große Fehler. Aus diesen Gründen werden die erhaltenen Werte hier nicht angegeben, doch sind sie in Fig. XII angedeutet. Die Kurve A dieser Figur zeigt die maximalen, die Kurve B die minimalen Werte für $v = p.u/76$.

Die für feuchte Luft gefundenen Ergebnisse stimmen in allen Punkten mit denen für trockene Luft überein. Deshalb ist die jenen Resultaten folgende Besprechung auch hier anwendbar, wenn hinzugefügt wird, daß die niedrigeren Werte der Beweglichkeit durch die Anwesenheit in höherem Maße zur Bildung von Komplexen geeigneten Materials entstehen, und daß der durch Methode III nachgewiesene größere Ionenzerfall in der Tat bedeutender sein muß, weil die Ionen umfangreicher und deshalb weniger stabil sind. Denn ein Ion wird sich, je größer es ist, um so empfindlicher gegen eine geringe Zunahme der Geschwindigkeit zeigen, da die anhängenden Moleküle wahrscheinlich weniger fest gebunden sind. Die im Vergleich zu trockener Luft beobachtete Zunahme des Zerfalls wird aller Wahrscheinlichkeit nach teilweise deshalb bemerklicher, weil in feuchter Luft bei gleichen Drucken keine so große Anzahl schneller Ionen vorhanden ist, von denen dieser Effekt verdeckt würde.

Figur XII.

Maximale und Minimale Beweglichkeit für feuchte Luft.



Stickstoff: Da es bekannt war, daß die negativen Ionen in reinem Stickstoff sehr große Beweglichkeiten besitzen, lag ein Interesse daran vor, zu untersuchen, ob und in wie hohem Betrage auch langsame Ionen beständen. Der Stickstoff wurde nach der von Franck[44] beschriebenen Methode behandelt. Er wurde aus einem Gaszylinder entnommen und über gut gereinigtem Kupfer in einem Hartglasrohr eines Verbrennungsofens 4—6 Stunden lang (nicht zu heiß) erhitzt.

Die folgenden Resultate wurden bei dem Drucke p = 71,1 cm erhalten.

Am 15. März, als das Gas frisch hergestellt war, bestand selbst bei diesem hohen Druck schon ein meßbarer Strom bei dem Potential Null. Hieraus sieht man, daß die Diffusion groß war. Ferner wurde gefunden, daß der Effekt der Ionenvergrößerung, und zwar in sehr hohem Maße,

44. J. Franck, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges., 12, 613.

vorhanden war. Demnach bewegen sich die Ionen in Stickstoff bei Atmosphärendruck sehr frei und ändern ihre Größe viel seltener als in Luft.

Es erwies sich als unmöglich, einen genauen Wert für U_1 zu erlangen, weil hier V_0 sehr nahe an Null lag und in hohem Maße durch ein überwiegendes Potential in der negativen Phase beeinflußt wurde. Diese Schwierigkeit ist hauptsächlich dem Anwachsen der Ionengröße zuzuschreiben. War der zu der gegenüberliegenden Platte fließende Strom negativer Ionen statt des von der Elektrometerplatte fortfließenden gemessen und waren die Ionen außerhalb des Kondensators erzeugt und dann eingeführt worden, wie Franck[45] es in seiner Untersuchung machte, so würden die Ergebnisse mit den seinen besser übereinstimmen, da das Anwachsen der Ionengröße bei einer solchen Anordnung einen viel geringeren Einfluß hat. Der von ihm bei Atmosphärendruck gefundene Wert war $U_{1a} = 120$.

Für U_{III} wurde eine Reihe von Messungen angestellt, deren Ergebnisse in Tab. V zu finden sind. Sie zeigen ebenfalls den Effekt des Anwachsens der Ionengröße und die Anwesenheit verhältnismäßig langsamer Ionen. Diese Resultate für U_{III} entsprechen mehr oder weniger denen, die bei trockener Luft und dem Drucke $p = 3{,}05$ cm erhalten wurden (siehe Tabelle III).

Am 28. März wurde eine Reihe von Messungen an der gleichen Stickstofffüllung vorgenommen. In der Zwischenzeit hatte diese im Kondensator gestanden.

Es war jetzt möglich, Messungen nach Methode I an-

45. J. Franck, l. c.

zustellen. Hieraus folgt also, daß die Diffusion sehr viel geringer geworden war und daß das Ionenanwachsen sehr zugenommen hatte. Dies ist dadurch zu erklären, daß einige Verunreinigungen in das Gas gelangt waren. Der Wert für U_1 war jedoch auch jetzt noch angenähert 200.

In Tabelle V ist außerdem noch eine Anzahl von Werten für U_{III} gegeben, die am gleichen Tage erhalten wurden. Auch diese beweisen, daß der Stickstoff etwas unreiner und das mittlere Ion bedeutend größer geworden war.

Am 1. Mai wurde eine dritte Messungsreihe an der gleichen Füllung gemacht. Es wurde gefunden, daß auch jetzt, nachdem das Gas anderthalb Monate im Kondensator gestanden hatte, die Beweglichkeit noch groß war. So wurden für $u = 23$ die Werte $U_1 = 73$ und resp. $V_0 = 5{,}5$ Volt erhalten. Diffusion und Anwachsen der Ionen waren sehr viel weniger störend, wenn auch namentlich das letztere noch bestand.

Die Werte für U_{III} zeigen ebenfalls, daß die größeren Ionen jetzt in sehr viel höherer Zahl vorhanden waren (siehe Tabelle V).

Tabelle V.

V	n	V_0	u	Methode	Bemerkungen
2	22,5	(0,7)	560	III	15. März
3	22,5	(1,1)	360	III	„
4	22,5	(1,6)	250	III	„
5	22,5	(1,9)	210	III	„
10	22,5	(2,6)	150	III	„
20	22,5	(3,6)	110	III	„
20	22,5	(6,4)	61	III	„ $V_- = 25$

V	n	V_0	u	Methode	Bemerkungen
—	23,0	2,0 ⊥	200 ⊥	I	28. März
4	23,0	(2,2)	180	III	„
8	23,0	(3,8)	105	III	„
12	22,0	(6,0)	64	III	„
16	23,5	(7,0)	59	III	„
20	23,5	(7,6)	54	III	„
24	24,0	(9,6)	44	III	„
30	24,0	(9,3)	45	III	„
40	23,0	(9,6)	42	III	„
—	23,0	5,5	73	I	1. Mai
10	23,4	(6,7)	61	III	„
15	23,0	(9,5)	42	III	„
20	22,0	(13,2)	29	III	„
30	23,0	(17,8)	22	III	„
50	23,0	(22,5)	18	III	„
70	22,4	(21,0)	19	III	„
100	22,5	(30,0)	13	III	„

Es ist somit bewiesen, daß in allen diesen Fällen verhältnismäßig bedeutende Mengen großer Ionen im Stickstoff anwesend sind, wenn es auch außerdem viele Ionen gibt, die sich selbst bei Atmosphärendruck mit sehr hohen Geschwindigkeiten bewegen, so lange das Gas rein ist. In diesem Zusammenhange muß nochmals daran erinnert werden, daß es nach einigen vor kurzem erschienenen Arbeiten den Anschein hat, als ob bei Edelgasen und auch bei Stickstoff die ganze Bildung negativer Ionen und deren Anwachsen lediglich durch die Verunreinigungen bewirkt wird, und daß z. B. der Stickstoff selbst keinen Anteil an diesen Erscheinungen hat. Die obigen Resultate stimmen mit einer solchen Auffassung gut überein.

Nach Methode II wurden keine befriedigenden Bestimmungen erhalten; wahrscheinlich gelang dies deshalb nicht, weil kein definitiver Ionentypus in hinreichendem prozentischen Betrage vorhanden war, um einen deutlichen Knick in der Stromkurve zu veranlassen.

An dem zuletzt genannten Tage wurde dem Stickstoff eine kleine Menge Luft hinzugefügt, und die Beweglichkeit sank unmittelbar bis etwa zu dem Wert für atmosphärische Luft bei entsprechendem Druck. Dies bestätigt die von Franck für verunreinigten Stickstoff erhaltenen Resultate.

Die hier vorgelegten Untersuchungen stehen also in Uebereinstimmung mit den an Luft gefundenen und mit der Auffassung über diesen Gegenstand, die weiter oben besprochen wurde.

Schluß.

Der Einfluß des Wasserdampfes[46] und anderer Verunreinigungen ist in Hinsicht auf die Bildung komplexer Ionen sehr wichtig. Aus den Resultaten an Luft ist jedoch zu ersehen, daß nicht der Wasserdampf allein das Entstehen komplexer Ionen hervorbringt. Dies muß aus der Tatsache gefolgert werden, daß, wenngleich die feuchte Luft einen außerordentlich viel höheren Wassergehalt besaß, die Beweglichkeiten bei Atmosphärendruck doch nur etwa 25 % kleiner waren als in trockener Luft, und daß selbst bei niedrigen Drucken der Unterschied für die mittleren Beweglichkeiten nicht viel bedeutender ist. Dagegen bewirkt

46. Gertrud Rothgiesser, Diss. Freiburg 1913.

der Wasserdampf bis zu einem gewissen Maße eine Zunahme der mittleren Größe und eine Verkürzung der Lebensdauer der schnelleren Ionentypen, d. h. er vergrößert den Betrag des Anwachsens. Die Abnahme der Beweglichkeit, nachdem das Gas einige Zeit im Kondensator gestanden hat, kann auch teilweise der Wirkung des Wasserdampfes zugeschrieben werden; doch wurde beobachtet, daß dieser Effekt für feuchte Luft fast genau so groß war wie für trockene, und es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß auch andere Verunreinigungen beteiligt waren, die sogar noch mehr Einfluß haben als das Wasser. Der Bruchteil aller dieser Verunreinigungen einschließlich des Wasserdampfes muß aber bei trockener Luft sehr klein gewesen sein. Man kann deshalb, da Stickstoff in dieser Hinsicht inaktiv ist, die Annahme machen, daß der Sauerstoff bei der Bildung komplexer Ionen eine sehr bedeutende Rolle spielt.

Man gelangte zu diesem Schluß, weil das Anwachsen der Ionen selbst bei kleinen Drucken ungeheuer schnell erfolgte. D. h., es geschah sehr viel schneller als zu erwarten gewesen wäre, wenn nur die vorhandenen Verunreinigungen in den Komplex eintreten könnten. Dies steht in Uebereinstimmung mit der Auffassung, daß die elektronegativen Gase in diesem Falle die wirksamen sind, da der Sauerstoff in diese Gruppe einzuordnen ist.

Wie eine Betrachtung der gewonnenen Resultate zeigt, hat es den Anschein, daß ein sehr großer Teil der vorhandenen Ionen seinen Umfang in beträchtlichem Maße innerhalb von $^1/_{50}$ Sekunde ändert, und zwar gilt dies auch für trockene Luft und bei Drucken von nur wenigen Zenti-

metern. In dieser Verbindung ist zu beachten, daß, wie aus Methode II hervorgeht, die großen Ionen innerhalb einer etwa gleichen Zeitdauer auch erheblich an Größe abnehmen können. Es muß demnach angenommen werden, daß diese großen Ionen, die sich in der Nähe der gegenüberliegenden Platte ansammeln, für die Abnahme von U_{II} mit steigender Frequenz wesentlich sind. Dieser Effekt wird dadurch erzielt, daß die Ionen, wenn sie durch ein größeres Potential schneller an die bestrahlte Platte zurückgeworfen werden, weniger Zeit haben, um zerfallen zu können, bevor sie diese Platte erreichen, d. h. es wird angenommen, daß der Zerfall und die Lebenszeit der großen Ionen innerhalb gewisser Grenzen fast unabhängig von der durch das elektrische Feld erteilten Geschwindigkeit ist. Wenn diese Annahme dem wirklichen Verlauf entspricht, darf dennoch die den Ionen erteilte Geschwindigkeit im Vergleich mit ihrer Wärmegeschwindigkeit nicht zu groß sein, da sonst die Zerfallsmöglichkeit durch die hinzugefügte Geschwindigkeit derart begünstigt würde, daß man für U_{II} eine Zunahme anstatt der Abnahme erhielte.

Daß das Ion in Luft, selbst bei Atmosphärendruck und mittlerer Temperatur, beständig seinen Umfang ändert, ist gewiß; doch ist es schwer zu sagen, innerhalb welcher Grenzen der Radius variiert. Die Anzahl der Ionen der größten und kleinsten Typen muß jedoch sehr gering sein, und die Lebensdauer dieser extremen Formen ist jedenfalls sehr kurz. Dies ist, wenigstens für die kleinen Ionen, sogar bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur der Fall, und, wie schon erwähnt, ist es sehr zweifelhaft, ob das Atom- oder Molekülion lange genug besteht, um durch

irgendeine der jetzt bekannten Methoden untersucht zu werden.

Dieser Schluß steht mehr oder weniger in Widerspruch zu den Ergebnissen einiger kürzlich erschienenen Arbeiten und besonders zu der von Altberg[47]. Hierzu muß bemerkt werden, daß man durch die Sättigungskurve der genannten Arbeit den Eindruck gewinnt, als ob sehr wenige oder gar keine normalen Ionen vorhanden wären, eine Tatsache, die sich sehr schwer erklären läßt, da der Sauerstoff und andere etwa vorhandene Verunreinigungen, selbst wenn die Luft sehr gut getrocknet wäre, eine verhältnismäßig große Anzahl solcher Ionen erzeugt haben müßten, nachdem sie mehr als 1 cm Luft durchlaufen hätten. Angenommen aber, daß diese schnellen Ionen beständen, so bleibt ferner zu bedenken, daß die Beweglichkeit, die man aus der üblichen Berechnungsart für die in Betracht kommende Methode (Gasstrommethode), die auch in der genannten Untersuchung angewandt wurde, erhält, nur als eine untere Grenze anzusehen ist, daß also die eigentliche Beweglichkeit[48], so wie sie durch die Methode wirklich bestimmt wird, jedenfalls sehr viel größer ist als die angegebene. Dies wird sogleich ersichtlich, wenn man die Werte (Tab. III S. 864 der genannten Arbeit) für die Abstände des auffangenden Netzes von der Ionenquelle in Beziehung zu den berechneten Beweglichkeiten aufzeichnet; die wirkliche, durch diese Methode gegebene Beweglichkeit liegt dann im Schnittpunkt dieser Kurve mit der Beweglichkeits-

47. W. Altberg, Ann. d. Phys., 37, 849 (1912).

48. Die Beweglichkeit der schnelleren der vorhandenen Ionen.

achse. Sicher wird dieser Wert für die Beweglichkeit bedeutend größer als der angegebene, doch ist es unmöglich zu sagen, wie viel der Unterschied ausmacht, da hierfür die Anzahl der gegebenen Punkte nicht genügt. Die Form der Kurve ist in der Tat so, wie sie bei Anwesenheit schnellerer Ionen zu erwarten ist. Sie könnte aber auch durch Diffusion, unregelmäßiges Feld, unregelmäßige Gasgeschwindigkeiten usw. bewirkt worden sein. Sie zeigt jedoch deutlich, daß man eine beträchtliche Reihe von Werten oberhalb und unterhalb des angegebenen als genau so korrekt wie diesen ansehen dürfte, und hiernach hat es wohl den Anschein, daß ein Beweis der behaupteten Art für das Bestehen von Ionen mit molekularen Dimensionen nicht erbracht ist.

Diese Schlußfolgerung wird durch die Tatsache unterstützt, daß alle angewandten Methoden immer Werte für die Ionenbeweglichkeit in Luft ergeben haben, die denen des normalen Ions nahekommen, und daß einige dieser Methoden die Werte für Ionen bestimmten, die erst seit einem sehr kleinen Bruchteil einer Sekunde entstanden waren. In dieser Hinsicht ist die Spitzenentladungsmethode von Chattock[49] besonders zu beachten, da es sicher ist, daß seine Messungen sich auf Ionen bezogen, von denen die große Mehrzahl viel kürzere Zeit bestanden hatte als die von Altberg untersuchten. Selbst im Falle der Wechselpotentialmethode, die schon von vielen Autoren benutzt worden ist, muß eine große Zahl kurzlebiger Ionen vorhanden sein.

---

49. Chattock, Phil. Mag. 48, 401 (1899). Chattock, Walker und Dixon, Phil. Mag., 6, 1, 79 (1901).

In bezug auf die Annahme eines instabilen Ions sind die Resultate, die Townsend neuerdings vermittels der von ihm angegebenen sehr eleganten Methode feststellte, von großem Interesse, denn er zeigt, daß bei niedrigen Drucken und großen Geschwindigkeiten das Ion zerfällt und zum Elektron wird.

Zusammenfassung.

Im folgenden wird die Zusammenstellung der Ergebnisse dieser Arbeit gegeben:

Es wurden zwei neue Methoden angewandt, die eine Vertiefung unserer Kenntnis der Konstitution des Ions und der Bedingungen, die in einem ionisierten Gase bestehen, zulassen.

Methode II ist hauptsächlich für die langsamen Ionen empfindlich und ergibt daher einen kleineren Wert der Beweglichkeit als den Mittelwert. Es ist demnach die Möglichkeit gegeben, den Einfluß einer Druckverminderung und einer Zunahme des beschleunigenden Potentials auf die langsamen Ionen zu untersuchen und die untere Grenze der Beweglichkeiten festzustellen.

Der aus Methode III erhaltene Wert U_{III} ist eine Funktion aller vorhandenen Beweglichkeiten und gestattet eine angenäherte Bestimmung der mittleren Beweglichkeit.

Diese Methode zeigt auch, wie die Beweglichkeiten mit abnehmendem Druck und wachsendem Potential zunehmen. In Verbindung mit den Methoden I und II gibt sie eine gute Vorstellung von der Lebensdauer der vorhandenen Ionen und ihrer Verteilung in bezug auf die Beweglichkeit.

Vermittels der angewandten Untersuchungsarten konnte nachgewiesen werden, daß die Annahme eines instabilen komplexen Ions für gewöhnliche Gase berechtigt ist.

Es wurde gezeigt, daß das normale Ion in trockener Luft auch bei niedrigen Drucken vorhanden ist, und daß das Gesetz $p.u = konst.$ für diese Ionen bei viel kleineren Drucken als gewöhnlich angenommen wurde, zum mindesten angenähert noch Gültigkeit hat. Die Erhöhung der Ionengeschwindigkeit mit wachsendem beschleunigenden Potential wurde bestätigt; doch wurde hier zum ersten Male gefunden, daß unter bestimmten Bedingungen die Beweglichkeit bei steigendem Potential auch scheinbar abnehmen kann.

Es wurde auch nachgewiesen, daß ein großer Teil der oft beobachteten Beweglichkeitszunahme durch die Anwendung von Methoden zur Beweglichkeitsmessung auf instabile Ionen vorgetäuscht wurde, während diese Methoden nur für stabile Ionen brauchbar sind.

Ferner wurde gefunden, daß das Anwachsen des Ions in diesem Falle einen beträchtlichen Fehler hervorruft. Es zeigte sich, daß diesem Anwachsen eine sehr viel größere Wirkung zuzuschreiben ist als bisher angenommen wurde, und daß hierdurch auch die Ergebnisse der gewöhnlichen Wechselpotentialmethode bedeutend beeinflußt werden können, wenn keine entsprechende Korrektur angebracht wird. Diese Unbeständigkeit des Ions ist wahrscheinlich die wesentlichste Ursache für die Beweglichkeitszunahme bei niedrigen Drucken, die bei ansteigendem beschleunigenden Potential beobachtet wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institute der Königlichen Universität Berlin in der Zeit von Oktober 1911 bis Mai 1913 ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle den Herren Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Rubens und Dr. Franck für die Anregung zu dieser Arbeit und das rege Interesse daran meinen ergebensten Dank auszusprechen. Auch Herrn Prof. Dr. v. Baeyer möchte ich hier meinen herzlichsten Dank ausdrücken, ebenso wie Herrn Dr. Pohl.

Lebenslauf.

Ich, Arthur Quincy Tool, wurde am 5. Dezember 1877 zu Monroe (Staat Jowa der Vereinigten Staaten) als Sohn des Gutsbesitzers Quinn Hammond Tool und seiner Ehefrau Selina, geb. Oldham, geboren. Ich bin protestantischer Konfession. Zuerst besuchte ich die staatliche Vorschule und dann die „Monroe Highschool", die ich im Juni 1898 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Von September 1900 besuchte ich das „Jowa College" zu Grinnell, an dem ich den Grad „Bachelor of Science" im Juni 1904 erlangte.

Ich widmete mich dann zunächst vier Semester an der „University of Nebraska" zu Lincoln dem Studium der Physik. Der Grad „Master of Arts" wurde mir im Juni 1906 verliehen. Ich verblieb dann an derselben Universität noch weitere sechs Semester bis Juni 1909. Während meines Aufenthaltes besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren: Almy, Brace †, Moore, Skinner und Tuckermann.

Seit Ostern 1910 bin ich an der Berliner Universität immatrikuliert und seit Michaelis 1910 arbeite ich am Physikalischen Institut unter der Leitung von Herrn Geheimrat Rubens. Ich nahm teil an den Vorlesungen und Uebungen folgender Herren: Franck, Frobenius, Nernst, Planck, Pohl, Regener, Riehl, Rubens, Schottky, Schwarz, Warburg und Weinstein.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 16. Juli 1914.

In der Zeit meines Studiums habe ich die folgenden Arbeiten veröffentlicht:

„An Investigation of the Optical Properties of Films of Magnetic Metals" (gemeinschaftlich mit Prof. Dr. Skinner); „A Method for Measuring Ellipticity and the Determination of Optical Constants of Metals" und „Die Anfangsgeschwindigkeit lichtelektrisch ausgelöster Elektronen" (gemeinschaftlich mit Prof. Dr. v. Baeyer).